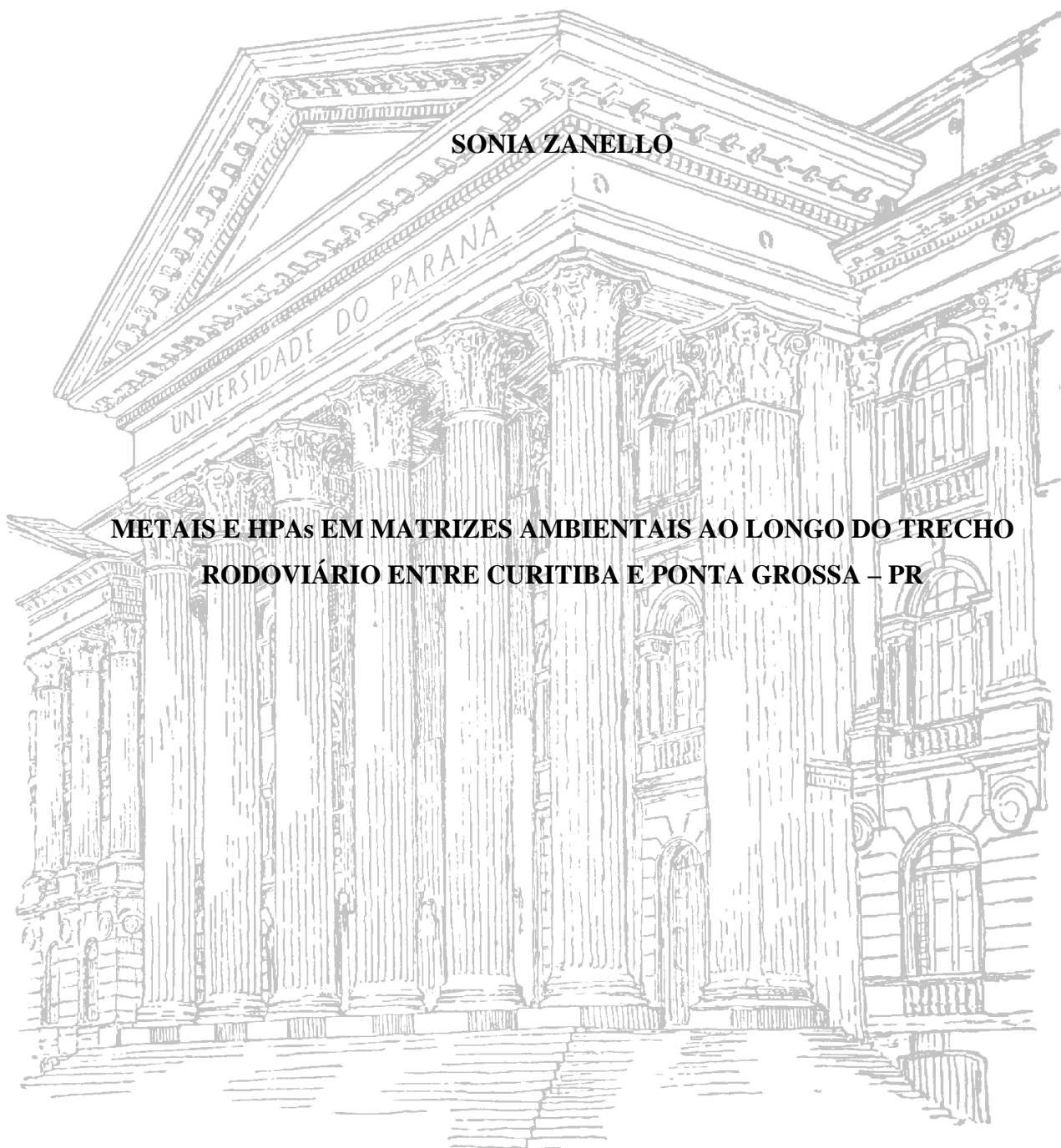


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**SONIA ZANELLO**

**METAIS E HPAs EM MATRIZES AMBIENTAIS AO LONGO DO TRECHO  
RODOVIÁRIO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR**



**CURITIBA**

**2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**SONIA ZANELLO**

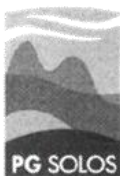
**METAIS E HPAs EM MATRIZES AMBIENTAIS AO LONGO DO TRECHO  
RODOVIÁRIO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Professor Dr. Vander de Freitas Melo  
Co-orientadora: Professora Dra. Noemi Nagata

**CURITIBA**

**2016**



## PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Tese de Doutorado de **SONIA ZANELLO**, intitulada: "**Metais e HPAs em matrizes ambientais ao longo do trecho rodoviário entre Curitiba e Ponta Grossa/PR**", do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição da candidata, emitem parecer pela "**APROVAÇÃO**" da referida Tese. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 28 de março de 2016.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof. Dr. Julio César Rodrigues de Azevedo, Iº. Examinador

Prof. Dra. Danielle Caroline Schnitzler, IIº. Examinador

Prof. Dr. Sandro Froehner, IIIº. Examinador

Prof. Dra. Eloana Janice Bonfleur, IVº. Examinador

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida em Jesus Cristo, e a todos que o Senhor colocou em meu caminho durante os últimos quatro anos, sem os quais não poderia realizar esta tarefa.

Aos meus pais Hypérides (*in memoriam*) e Sophia, pelo exemplo e imenso amor.

Ao meu esposo Osíris e nossas filhas Caroline e Barbara pelo companheirismo e incentivo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Paraná – UFPR pela recepção calorosa e oportunidade de formação.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR pelo incentivo a capacitação profissional docente.

Ao Professor Dr. Vander de Freitas Melo, pelo profissionalismo exemplar, simplicidade e confiança em meu trabalho.

Ao Professor Dr. Volnei Pauletti, pela ajuda nos momentos difíceis e aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pelo exemplo e solicitude.

À Professora Dra. Noemi Nagata do Departamento de Química da UFPR, pelo acolhimento em meio a tribulações, pelo respeito e atenção.

Aos professores da banca examinadora, pelas contribuições enriquecedoras.

Ao Professor Dr. Maurício Gomes de Andrade (*in memoriam*), colega e amigo que muito me orientou na vida profissional.

À Concessionária CCR – RodoNorte.

Ao Instituto SENAI de Tecnologia em Meio Ambiente e Química – CIC em Curitiba e ao Químico Alexandre Emmel e sua equipe.

Ao Laboratório de MEV/EDS da UTFPR dirigido pelo Professor Dr. Julio Cesar Klein das Neves, do Departamento Acadêmico de Mecânica e ao laboratorista Alexandre.

À Maria Aparecida Carvalho por seu profissionalismo, dedicação e carinho.

À Denise De Conti por sua solicitude e apoio.

A todos os demais prestimosos funcionários do departamento de solos da UFPR.

À querida amiga Yara Jurema Barros, sempre presente e compartilhando.

Ao Junior, que literalmente ajudou a carregar o peso das atividades de meu doutorado.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO GERAL .....</b>	<b>vi</b>
<b>GENERAL ABSTRACT .....</b>	<b>viii</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>1. CAPÍTULO I. METAIS EM MATRIZES AMBIENTAIS AO LONGO DO TRECHO RODOVIÁRIO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR.....</b>	<b>5</b>
Resumo .....	5
Abstract.....	7
1.1 Introdução .....	9
1.2 Material e Métodos .....	10
1.3 Resultados e Discussão.....	22
1.4 Conclusões .....	73
1.5 Literatura Citada .....	74
<b>2. CAPÍTULO II. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM SOLOS AO LONGO DO TRECHO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR .....</b>	<b>86</b>
Resumo .....	86
Abstract.....	88
2.1 Introdução .....	90
2.2 Material e Métodos .....	95
2.3 Resultados e Discussão.....	99
2.4 Conclusões .....	119
2.5 Literatura Citada .....	120
<b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>127</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>128</b>

# **METAIS E HPAs EM MATRIZES AMBIENTAIS AO LONGO DO TRECHO RODOVIÁRIO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR <sup>1</sup>**

## **RESUMO GERAL**

Autora: Sonia Zanello

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-orientadora: Profa. Dra. Noemi Nagata

Estudos sobre a avaliação da poluição dos solos próximos às rodovias de alto tráfego são incipientes no Brasil. Os principais poluentes minerais advindos do desgaste de veículos e queima de combustível fóssil em solos próximos as rodovias são os metais com potencial para causar danos principalmente aos sistemas neurológico, reprodutivo, cardiovascular e renal em humanos. Dos principais poluentes orgânicos destacam-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). O interesse pelos HPAs foi devido a sua persistência no solo, sua baixa biodegradabilidade, alta lipofilicidade, possível efeito prejudicial à biota e carcinogenicidade em humanos. Neste estudo, objetivou-se diagnosticar e avaliar a presença de metais (As, Cd, Cr, Cu, Sb, Ni, Zn, Pb) e os 16 HPAs prioritários (USEPA, 2016), no trecho rodoviário entre Curitiba e Ponta Grossa no Estado do Paraná. Foram coletadas amostras compostas de solos em 20 sítios selecionados ao longo da rodovia com duas repetições (inverno e primavera). Nos mesmos locais foram coletadas amostras de poeiras e plantas (gramíneas). Amostras de referência para solos, com o mínimo de influência antrópica em área de mata, foram coletadas em cinco sítios diferentes de acordo com o compartimento geológico representativo de cada situação. A determinação dos metais nas amostras de solos, poeiras e plantas foi feita por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-OES. A quantificação dos HPAs seguiu a metodologia de análise por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-MS) (ISO 18287). Os resultados analíticos (concentração de metais e parâmetros físico-químicos dos solos) foram tabulados e submetidos à Análise de Componentes Principais (ACP) para discriminação entre solos antropizados e não antropizados (afetados ou não pelas rodovias) e Análise Discriminante via

---

<sup>1</sup> Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (128 p.) Março, 2016.

método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) para elaboração de um modelo preditivo de ação antrópica e monitoramento dos solos próximos à rodovia. Os Valores Orientadores da CETESB (2014) para solos foram comparados aos teores dos poluentes inorgânicos e orgânicos presentes nos solos próximos à rodovia. Para auxiliar na avaliação dos teores de metais nos solos e poeiras, foi aplicado o índice  $I_{geo}$ . O presente estudo confirmou alterações expressivas nos solos próximos à rodovia devido ao impacto de atividades antrópicas relacionadas ao tráfego rodoviário, evidenciadas principalmente por alterações nos atributos físicos e químicos dos solos, contaminação por metais e HPAs, no inverno e primavera. O Sb destacou-se como poluente emergente. Os maiores teores de metais nos solos foram para o Cu, As, e Zn, e nas poeiras para o Cu, Zn e Ni. A contaminação por deposição atmosférica refletiu-se nos maiores teores de Sb e Zn na parte aérea das gramíneas. O Naftaleno foi o hidrocarboneto com os maiores teores nos solos próximos a rodovia.

**Palavras-Chave:** Tráfego Rodoviário. Contaminação do solo, poeiras e gramíneas. ACP. PLSDA. Naftaleno.

**METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN  
ENVIRONMENTAL MATRIX ALONG THE HIGHWAY BETWEEN CURITIBA  
AND PONTA GROSSA – PR<sup>2</sup>**

Author: Sonia Zanello

Advisor: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-Advisor: Profa. Dra. Noemi Nagata

**GENERAL ABSTRACT**

Studies concerning the evaluation of pollution in soils nearby heavy traffic highways are incipient in Brazil. The main mineral pollutants arising vehicle wear and the burning of fossil fuel in these soils are metals which present potential to be harmful especially to the neurological, reproductive, cardiovascular, and renal systems in human beings. Among the main organic pollutants the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) stand out. Such interest in PAHs is due to their persistence in soil, low biodegradability, high lipophilicity, possible harmful effects on biota and carcinogenicity in human beings. The objectives of this study were to diagnose and to evaluate metals (As, Cd, Cr, Cu, Sb, Ni, Zn and Pb) and the 16 other priority PAHs (USEPA, 2016) presence in the stretch of highway between Curitiba and Ponta Grossa in the State of Paraná. Composite samples of soil were collected in 20 sites selected along the highway in two repetitions (winter and spring). In the same locations dust and plants (grasses) samples were collected. Soil reference samples with minimum anthropic influence in wood area were collected from five different sites according to the representative geological compartment in each situation. The determination of metals in soils, dust and plants was done by optical emission spectroscopy with inductive coupled plasma - ICP-OES. The quantification of PAHs followed the methodology of gas chromatography with coupled mass spectrometry – CG-MS (ISO 18287). The analytical results (metals concentration and physical chemical parameters in soils) were tabulated and submitted to the Principal Component Analysis (PCA) to distinguish between anthropized and not yet subjected to anthropization soils (affected or not by the highways) and to the Partial Least Squares

---

<sup>2</sup> Doctoral Thesis in Soil Science. Post Graduation in Soil Science Program, Agrarian Science Sector, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (128p.) March, 2016.



Discriminant Analysis Method (PLS-DA) for the elaboration of an anthropic action predictive model and soil monitoring next to the highway. Soil guiding values (CETESB, 2014) were compared to organic and inorganic pollutants levels present in soils next to the highway. The  $I_{geo}$  index was applied to help metals evaluation in soils and dust. This current study confirmed expressive modifications in soils next to the highway due to the impact of the anthropic activities related to road traffic, particularly evidenced by changes in physical and chemical tributes in soils, contamination by metals and PAHs during the winter and spring. Sb stood out as emerging pollutant. The highest metal content in soils applied to Cu, As and Zn, and in dust to Cu, Zn and Ni. The contamination by atmospheric deposition reflected in higher contents of Sb and Zn in aerial parts of grasses. Naphthalene was the hydrocarbon which presented the highest content in soils next to the highway.

**Keywords:** Road Traffic. Soil, dust and grasses contamination. PCA. PLSDA. Naphthalene.

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O modal rodoviário de transporte é o que mais cresce no Brasil em detrimento de outros como o ferroviário e aquaviário que, em um país com dimensões continentais, poderiam ter maior expressão. Este é um quadro que potencializa os transportes rodoviários como fontes de poluentes para o ambiente (MMA, 2011). Este assunto tem sido alvo de investigação intensa por pesquisadores e órgãos ambientais de muitos países há mais de quatro décadas (Werkenthin et al., 2014). No Brasil, estes estudos são incipientes.

As águas de escoamento superficial das pistas *runoff*, *sprays*, jatos de água e a deposição atmosférica, são os principais agentes que conduzem diversos poluentes perigosos até os solos, plantas e corpos d'água próximos às rodovias. Os poluentes são emitidos por várias fontes como o asfalto e obras de manutenção das rodovias, escapamento dos veículos, desgaste da carroceria, pastilhas de freio, lonas de freio, atrito dos pneus com a pista, fuga de óleo do motor e de sistemas hidráulicos e fontes externas. Desta forma, há uma diversidade considerável de poluentes. Os principais poluentes orgânicos e minerais relacionados ao tráfego rodoviário são o carbono negro (CB), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), hidrocarbonetos e metais (Carrero et al., 2013; Werkenthin et al., 2014).

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar a presença de poluentes nas poeiras, plantas e solos adjacentes à rodovia e relacionar com as atividades do tráfego rodoviário entre Curitiba e Ponta Grossa, no Paraná. Desta forma, esta tese foi dividida em dois capítulos. O primeiro capítulo concentrou-se na avaliação dos poluentes inorgânicos (metais) relacionados ao tráfego rodoviário e o segundo capítulo concentrou-se na avaliação dos poluentes orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

Considerando-se cinco litologias no percurso entre as cidades de Curitiba e Ponta Grossa, foram retiradas amostras de solos, poeiras e plantas em 20 locais estratégicos ao longo das rodovias: tráfego intenso, área de mananciais, pedágios, postos da polícia federal, postos de combustíveis e proximidades de agricultura nas rodovias. Foram feitas duas campanhas de campo para este procedimento, uma no mês de agosto (inverno) e outra no mês de outubro (primavera) de 2013.

Para estudar e avaliar a presença destes poluentes nos solos adjacentes à rodovia, foi preciso caracterizar estes solos considerando parâmetros que influenciam o comportamento destes poluentes, como a textura, pH, CTC (capacidade de troca catiônica), atividade de

argila, tipo de mineral da fração argila (minerais silicatados e óxidos de Fe e de Al), teor de matéria orgânica e tipo e teor de cátions e ânions no solo.

No primeiro capítulo deste estudo, as espécies metálicas As, Cd, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb e Zn, relacionadas ao tráfego rodoviário, foram extraídas por digestão ácida em microondas e determinadas no ICP-OES, para as amostras de solos, poeiras e plantas. Os resultados foram avaliados através da ferramenta da calibração multivariada, Análise Discriminante via Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA), que gerou um modelo preditivo de ação antrópica nos solos e monitoramento destes ao longo das rodovias.

Como as características e atributos dos solos variam enormemente de acordo com os fatores rocha, relevo, clima, organismos e vegetação de um local para outro, a utilização dos valores orientadores para substâncias presentes nos solos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, no presente estudo, não é o mais apropriado. No entanto, pela ausência dos valores de referência de qualidade para os solos do estado do Paraná, no presente estudo, foram adotados os limites estabelecidos pela CETESB (2014). Para compensar este fato, e dar suporte na avaliação da qualidade dos solos, extensão da poluição ambiental por metais e estabelecer quais as áreas mais afetadas pelo tráfego rodoviário, foi aplicado o índice de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) para solos e poeiras.

Os teores de metais nas plantas foram comparados a de outros estudos e o fator de translocação (FT) utilizado para avaliar a mobilidade do elemento entre a parte radicular e a parte aérea da planta. O FT auxiliou na discussão da possibilidade de contaminação por deposição atmosférica na parte aérea das plantas.

No segundo capítulo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), principais poluentes orgânicos relacionados com as emissões do tráfego rodoviário, foram extraídos das amostras de solo com solvente orgânico e determinados em Cromatógrafo Gasoso - CG MS/MS. Neste estudo foram avaliados os 16 HPAs considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (2014) principalmente com base em sua toxicidade e frequência de exposição a seres humanos: Naftaleno (Naf); Acenafteno (Ace); Acenaftileno (Aci); Antraceno (Ant); Fenantreno (Fen); Fluoreno (Flu); Fluoranteno (Fla); Benzo[a]Antraceno (BaA); Criseno (Cris); Pireno (Pir); Benzo[a]Pireno (BaP); Benzo[b]Fluoranteno (BbF); Benzo[k]Fluoranteno (BkF); Dibenzo[a,h]Antraceno (DahA); Benzo[g,h,i]Perileno (BghiP); Indeno[1,2,3-cd]Pireno (InP).

Como os HPAs são introduzidos no ambiente por fontes naturais (vulcões, queimadas naturais, etc.) e antropogênicas (derramamento de petróleo, queima de combustíveis fósseis,

queima de carvão e coque, defumação de alimentos, etc.) é importante apontar a fonte emissora destes poluentes no ambiente para tomadas de decisão como mitigação de impactos e monitoramento. Desta forma, os resultados das análises foram tabulados e avaliados através de correlações de Pearson e da Análise de Componentes Principais (ACP) para facilitar a interpretação e visualização dos dados analíticos e determinar os locais de maior acúmulo destes poluentes e possíveis fontes emissoras. Para auxiliar na distinção das fontes de emissão petrogênicas (petróleo não queimado, combustíveis e óleo veicular) das fontes de emissão pirogênicas (queima de combustíveis fósseis e queima de madeira) para os HPAs, utilizou-se a razão diagnóstica molecular (MDR) que está baseada na estabilidade termodinâmica relativa dos HPAs e é calculada a partir do calor de formação de compostos com mesma massa molecular (isômeros) (Yunker et al., 2002).

## **LITERATURA CITADA**

CARRERO, J.A.; ARRIZABALAGA, I.; BUSTAMANTE, J; GOIENAGA, N.; ARANA, G. & MADARIAGA, J.M. Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. *Science of the Total Environment*, 458-460: 427–434, 2013.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-2014.pdf>> Acesso em: Mar. 2015.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários – Relatório Final. [BrasíliaDF]:[s.n.], 2011.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2014. Integrated Risk Information System (IRIS) Disponível em: <<http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>>. Acesso em: 27 Dez. 2015.

WERKNTHIN, M.; KLUGE, B. & WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environmental Pollution*, 189: 98-110, 2014.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489–515, 2002.

## **CAPÍTULO I – METAIS EM MATRIZES AMBIENTAIS AO LONGO DO TRECHO RODOVIÁRIO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR**

### **RESUMO**

Os metais podem servir como indicadores de contaminação por atividades antrópicas, como o tráfego rodoviário, em solos, poeiras e plantas ao longo de rodovias. Neste estudo objetivou-se determinar a presença de metais (As, Cd, Cr, Cu, Sb, Ni, Pb, Zn) em poeiras, solos e gramíneas próximos à rodovia, entre Curitiba e Ponta Grossa, no Estado do Paraná. Foram coletadas amostras compostas de solos nas margens (até 5 m) da rodovia, nas profundidades de: 0 - 10 cm e 20 - 40 cm, em 20 sítios selecionados ao longo desta rodovia de máxima expectativa de aporte de metais, em duas épocas (inverno e primavera): próximo às calhas coletoras e mananciais; pedágios; postos de combustíveis; postos da Polícia Rodoviária Federal e associação com agricultura (plantio de culturas anuais a montante da rodovia). Foram consideradas as seguintes fontes de metais: poluição por águas de escoamento superficial das rodovias, poluição por gases emitidos pelos veículos e motor e, poluição por deposição de poeiras. Amostras de solos de referência com o mínimo de influência antrópica em área de mata foram coletadas em cinco sítios diferentes, de acordo com o compartimento geológico representativo de cada situação. A poeira da rodovia foi coletada com auxílio de aspirador de pó portátil. Amostras de gramíneas foram coletadas nos mesmos locais de amostragem de solos. Foi feita a caracterização química dos solos e poeiras e análise textural dos solos. Os metais foram determinados após digestão ácida parcial das amostras de solos e poeiras em forno de micro-ondas (USEPA 3051A) e em extrato da digestão via seca das gramíneas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-OES. A mineralogia da fração argila das amostras de solos foi determinada por difratometria de raios-X (DRX). Amostras de poeiras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) para análise elementar. Os dados resultantes das análises dos solos foram submetidos à Análise de Componentes Principais (ACP) e, um modelo de classificação foi construído para identificar os solos antropizados e não antropizados via Análise Discriminante pelo método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA). O melhor modelo PLS-DA desenvolvido apresentou as seguintes características: 72 amostras compondo o conjunto de calibração (sendo 12 solos não antropizados e 60 solos antropizados), dados autoescalados e

três variáveis latentes. Houve alterações nos solos próximos às rodovias, principalmente na textura, pH e teores de P. O índice  $I_{geo}$  variou de 0 a 6 e a ordem decrescente de contaminação por metais para o inverno e primavera, respectivamente, foi:  $Zn > As > Cu > Ni > Pb = Sb > Cr > Cd$  e  $Zn > Cu > As > Ni > Pb > Cr > Sb > Cd$ . Os maiores teores desses elementos na camada mais superficial dos solos indicou aporte via emissões atmosféricas. O metal que mais se destacou foi o Sb, cuja concentração foi superior aos limites de qualidade nos solos. As emissões do tráfego rodoviário promoveram o acúmulo de metais nas poeiras da rodovia, principalmente Cu, Zn e Ni. Nas gramíneas as maiores concentrações de metais foram nas raízes, com exceção para o Sb e o Zn sugerindo absorção foliar por deposição atmosférica.

**Palavras Chave:** Tráfego rodoviário. Contaminação do solo, poeiras e gramíneas. Absorção foliar.

## **CHAPTER I – METALS IN ENVIRONMENTAL MATRIX ALONG THE HIGHWAY BETWEEN CURITIBA AND PONTA GROSSA – PR**

### **ABSTRACT**

Metals are intended as indicators of contamination by anthropic activities such as road traffic in soils, dust and plants along the highways. The current study aimed the determination of metals presence (As, Cd, Cr, Cu, Sb, Ni, Zn and Pb) in dust, soils and grasses nearby the highway between Curitiba and Ponta Grossa in the State of Paraná. Composite soil samples were collected alongside the highway (up to 5 m) in the depths: 0-10 cm and 20- 40 cm, in 20 sites selected along the highways according to the optimum conditions for metals presence in two seasons (winter and spring): nearby gutters and water supplies; tolls; petrol stations; federal road police station, and associated with agriculture (yearly culture planting upstream the highway). The following sources of metals were considered: pollution by surface runoff water in highways, pollution by gases emitted by motor vehicles and pollution by deposition of dust. Soil reference samples with minimum anthropic influence in wood area were collected from five different sites according to the representative geological compartment in each situation. The dust from the highway side was collected with a portable vacuum cleaner. Grasses samples were collected in the same soil sampling sites. Chemical characterization of soils and dust and soil textural analysis were done. The metals were determined after acid partial digestion of soil samples and dust in microwave oven (USEPA 3051a) and in the digestion extract by dry digestion of the grasses by means of optic emission spectroscopy with inductive coupled plasma - ICP-OES. The mineralogy of clay fraction in soil samples was determined by X-Ray Diffraction (XRD). For elementary analysis, soil samples were subjected to scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The data of soil sample analysis were submitted to the Principal Component Analysis (PCA) and a model of classification was developed to identify anthropized and not yet subjected to anthropization soils through the Partial Least Squares Discriminant Analysis method (PLS-DA). The best PLS-DA developed model presented the following characteristics: 72 samples as a set of calibration (12 being considered not anthropized and 60 anthropized), autoscaled data, and three latent variables. There were alterations in soils nearby highways, particularly in texture, pH, and P amounts. The  $I_{geo}$  index varied from 0 to 6 and the decreasing order of contamination by TEs during the winter and spring was respectively:



Zn>As>Cu>Ni>Pb=Sb>Cr>Cd and Zn>Cu>As>Ni>Pb>Cr>Sb>Cd. The highest amounts of these elements in the most superficial layer in soils indicated addition through atmospheric emissions. The most prominent metal was Sb, which concentration was greater than the limits of quality in soils. The emissions from road traffic promoted the increase of metals in dust, especially of Cu, Zn, and Ni. The highest metals concentrations in grasses were found in the roots, except for Sb and Zn, what suggests leaf absorption by atmospheric deposition.

**Keywords:** Road traffic. Soil, dust and grasses contamination. Foliar absorption.

## 1.1 INTRODUÇÃO

O tráfego rodoviário e atividades relacionadas, como obras de manutenção da pista, são responsáveis pela deposição de diversos poluentes perigosos nos solos e corpos d'água no entorno das rodovias, e também ocasionam alterações nos atributos dos solos (Christoforidis & Stamatis, 2009; Carrero et al., 2013; Neher et al., 2013; Kluge et al., 2014). Os poluentes orgânicos e minerais são emitidos pelo escapamento dos veículos, desgaste da carroceria, pastilhas de freio, lonas de freio e atrito dos pneus com a pista, dispersando-se no ambiente principalmente através da deposição atmosférica e águas de escoamento superficial da rodovia (Birmili et al., 2006; Hjortenkrans et al., 2007; Zereini et al., 2007; Kadi, 2009; Zhang et al., 2013; Gill et al., 2014; Werkenthin et al., 2014). Este assunto tem sido alvo de investigação intensa por pesquisadores e órgãos ambientais de muitos países há mais de quatro décadas. No Brasil, estes estudos são incipientes (Duarte, 2003; Morcelli et al., 2005; Moura et al., 2006; Pereira et al., 2010).

Os principais poluentes inorgânicos relacionados ao tráfego são os metais. Werkenthin et al. (2014) apontaram para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn como os mais reconhecidos e estudados ao longo de rodovias da Europa. O As e Sb também tem sido associados recentemente às emissões veiculares, (Fujiwara et al., 2011b; Carrero et al., 2013; Luilo et al., 2014; Zhang et al., 2015). O As pode estar presente na composição de pastilhas de freio, pneus e combustíveis fósseis (Luilo et al., 2014). O Cr e Ni estão mais associados à corrosão dos veículos e suas peças cromatizadas (Carreo et al., 2013). Hjortenkrans et al. (2007) inventariaram as emissões por lonas de freio/pneus, no ano 2005 em Estocolmo, na Suécia, e contabilizaram as seguintes variações nas emissões de metais: Cd 0,061-0,47 kg ano<sup>-1</sup>; Cu 3.800-5,3 kg ano<sup>-1</sup>; Pb 35-3,7 kg ano<sup>-1</sup>; Sb 710-0,54 kg ano<sup>-1</sup> e Zn 1.000-4.200 kg ano<sup>-1</sup>. Apeagyei et al. (2011) encontraram concentrações médias de Cu e Zn de 65.579 e 1.111 mg kg<sup>-1</sup> em pastilhas de freio e de 46 e 17.467 mg kg<sup>-1</sup> em pneus, respectivamente.

Embora ocorram naturalmente nos solos, os metais são os principais poluentes minerais resultantes do tráfego rodoviário e, quando presentes em altas concentrações oferecem perigos para a saúde, afetando adversamente os sistemas nervoso, cardiovascular, renal e reprodutivo de humanos. Outros efeitos incluem inteligência reduzida, déficit de atenção e anormalidades comportamentais (WHO, 2000). Alguns metais como Cu e Zn, em pequenas quantidades, são benéficos à saúde, porém outros como Pb, As, Hg e Cd, mesmo em concentrações

extremamente baixas, são tóxicos e iniciadores ou promotores de muitas doenças (Peralta-Videa et al., 2006).

Os metais também são encontrados nas poeiras das rodovias que recebem estes poluentes das emissões veiculares, partículas do pavimento da pista, atividades industriais e como resultado das reações de intemperismo dos minerais dos solos e das rochas (Gunawardana et al., 2012; Saeedi et al., 2012). As poeiras depositadas nas pistas podem poluir o ar, solo e corpos d'água adjacentes às rodovias. Quanto menor o tamanho das partículas que compõem as poeiras, maiores serão os teores de metais (Duong & Lee, 2011) e dimensões inferiores a 63  $\mu\text{m}$  são as mais deletérias para o sistema respiratório de homens e animais (Christoforidis & Stamatis, 2009; Saeedi et al., 2012; Soltani et al., 2015).

As plantas próximas às rodovias podem sofrer efeito tóxico destes metais e as espécies cultivadas nestes locais podem ameaçar a saúde humana. Portanto, as plantas podem funcionar como indicadoras biológicas sobre a concentração e acúmulo de metais no ecossistema (Viard et al., 2004; Wiseman et al., 2014; Wang et al., 2013). As Poáceas (gramíneas) são comumente usadas como bioindicadoras de níveis de metais nos solos e também por deposição atmosférica (Parkpian et al., 2003; Bacon et al., 2005; Suchara et al., 2011).

Desta forma, a avaliação da presença dos metais em solos, plantas e poeiras próximas as rodovias é fundamental para avaliação do impacto das atividades do tráfego no ambiente. Este trabalho objetivou avaliar a presença de metais em solos, poeiras e gramíneas ao longo da rodovia entre Curitiba e Ponta Grossa, no Paraná e relacionar possíveis contaminações com as atividades do tráfego rodoviário.

## **1.2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **1.2.1 ÁREA DE ESTUDO**

Ao longo do trecho da rodovia entre Curitiba e São Luiz do Purunã e trecho entre São Luiz do Purunã e Ponta Grossa (Figura 1), foram selecionados locais com alta possibilidade de incremento de poluentes inorgânicos pelo maior fluxo e lentidão de veículos, concentração de água pluvial e influência de atividade associada, como postos policiais, pedágios, postos de combustíveis, áreas agrícolas e de mananciais (Tabela 1). A Rodovia que liga o noroeste ao litoral do estado foi inaugurada em 1965. Atualmente a rodovia em questão é corredor de escoamento de alguns dos principais polos de produção agrícola e industrial do Estado com

um fluxo médio de 48.000 veículos por dia no trecho entre Curitiba e Ponta Grossa (D.E.R., 2015).

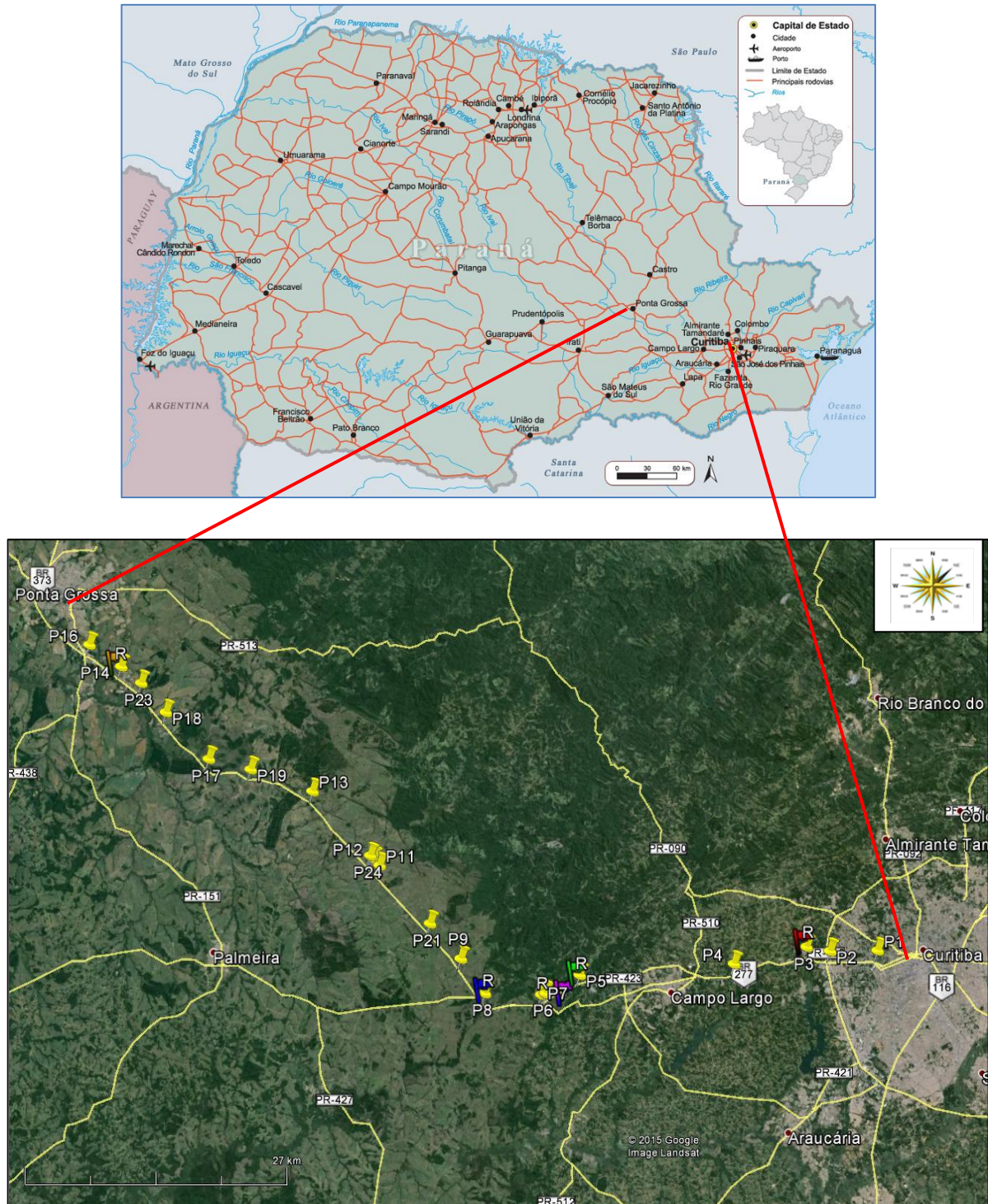


Figura 1. Mapa do Estado do Paraná e Imagem de satélite com destaque dos pontos amostrais obtidos com GPS Garmim - Etrex na rodovia entre Curitiba e Ponta Grossa no Estado do Paraná. Os pontos de coleta sob influência direta das atividades rodoviárias estão em destaque amarelo (pontos de 1 a 24) e as amostras de referências tomadas em áreas sob mata nativa (pontos R1 a R5) são representados por diferentes cores ao longo do trecho rodoviário. Fonte da imagem: Google Earth™ Mapping Service.

### 1.2.2 AMOSTRAGEM DOS SOLOS, POEIRAS E PLANTAS

As coletas foram feitas em duas estações do ano de 2013: inverno e primavera. De acordo com dados da SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná), nos dias da coleta na estação de inverno (dias 27-07 e 28-07) registrou-se precipitação máxima de 1,4 mm com temperatura mínima de  $-1,2^{\circ}\text{C}$  e temperatura máxima de  $17,6^{\circ}\text{C}$ . Sendo que para os três dias antes das coletas, a precipitação média foi de 7,2 mm e a temperatura mínima (média) foi de  $11,4^{\circ}\text{C}$  e a temperatura máxima (média) foi de  $22,1^{\circ}\text{C}$  no trecho entre Curitiba e Ponta Grossa.

Na coleta de primavera (dias 8-10 e 9 -10) o tempo estava seco, sem precipitação e temperatura mínima de  $6,1^{\circ}\text{C}$  e temperatura máxima de  $23^{\circ}\text{C}$ . Sendo que para os três dias antes das coletas, a precipitação média foi de 0,2 mm a temperatura média mínima foi de  $9,4^{\circ}\text{C}$  e a temperatura média máxima foi de  $20,2^{\circ}\text{C}$  entre as duas cidades.

As amostras de solo foram coletadas a uma distância de 1 a 5 m da rodovia, tomando-se quatro amostras simples de solo nas profundidades de 0 a 10 cm e 20 a 40 cm, com auxílio de enxadão e trado holandês. As amostras simples foram homogeneizadas, resultando em uma amostra composta de 1 kg para cada ponto de coleta ao longo das rodovias (Tabela 1). Em alguns pontos com pouco acúmulo de sedimentos e em solos rasos não foi possível coletar amostra de solo em subsuperfície.




Para estimativa dos teores naturais dos metais foram coletadas amostras de solos (referência) sob vegetação nativa (livre ou com mínimo de interferência antrópica) para todas as litologias identificadas ao longo do trecho Curitiba - Ponta Grossa (Tabela 2): Primeiro Planalto (Região Metropolitana de Curitiba) - Complexo Atuba (Gnaisses) e Formação Camarinha (Siltitos e Conglomerados); Segundo Planalto Grupo Paraná: Formação Furnas (Arenito), Formação Ponta Grossa (Folhelhos) e Grupo Itararé: Formação Campo do Tenente (Arenito). As coordenadas geográficas dos pontos amostrais foram anotadas, especificando o sistema geodésico de referência. Para cada campanha de campo, inverno e primavera, foram coletadas 34 amostras de solo (0 a 10 cm e 20 a 40 cm) nos mesmos locais (20 pontos estratégicos ao longo das rodovias). Apenas em seis pontos (P3, P5, P8, P9, P11 e P24) não foram possíveis coletar amostras na profundidade de 20 a 40 cm. As amostras referentes aos pontos P10, P15, P20 e P22 foram desconsideradas. Foi feita uma única coleta em cinco pontos (14 amostras de solo) como referência em diferentes profundidades, totalizando 82 amostras de solo (Tabelas 1 e 2). Todas as amostras de solos foram identificadas e embaladas em sacos de polietileno transparente para transporte.








Considerando os mesmos locais e época de amostragem dos solos, foram coletadas amostras de gramíneas (parte aérea e raiz) e amostras de poeira. As gramíneas foram retiradas no entorno dos pontos de coleta das amostras de solo com auxílio de enxada e guardadas em sacos de polietileno devidamente identificados para transporte.

Para obtenção das amostras de poeira (inverno e primavera) foi utilizado aspirador de pó portátil de 35 Watts de potência numa área de 10 m<sup>2</sup> de asfalto obtendo em média 200 g de amostra para cada local. As amostras de poeiras foram denominadas pela letra “D” seguida pelo número em acordo com o local de coleta (Tabela 1).


Tabela 1. Descrição dos Pontos de Coleta de Amostras de Solo, Plantas e Poeira.



Pontos amost.	Prof. cm	Coordenadas <sup>(1)</sup>	Descrição do Local e Geologia <sup>(2)</sup>	Visualização do Local de amostragem
P1a P1b	0 – 10 20 – 40	25°25'50.79"S 49°18'57.46"O	Parque Barigui A seta amarela na figura ao lado indica o canal do Rio Barigui  Gnaisses <sup>(3)</sup>	
P2a P2b	0 – 10 20 – 40	25°25'52.61"S 49°21'55.97"O	Contorno Norte  Gnaisses <sup>(3)</sup>	
P3a	0 – 10	25°25'39.95"S 49°23'24.08"O	Próximo ao Rio Passaúna/ sedimento hidromórfico Gnaisses <sup>(3)</sup>	

P4a P4b	0 – 10 20 – 40	25°26'36.29"S 49°27'55.45"O	Várzea entre o Rio Verde e Rio Rondinha/ solo hidromórfico  Gnaisses <sup>(3)</sup>	
P5a1 P5a2	0 – 10 0 – 10	25°27'14.15"S 49°37'33.26"O	Subida Serra São Luiz do Purunã Terço inferior de talude (P5a1) e topo de talude (P5a2) na rodovia  Siltitos <sup>(4)</sup>	
P6a P6b	0 – 10 20 – 40	25°28'15.18"S 49°39'40.65"O	Praça de Pedágio de São Luiz do Purunã Sentido Curitiba - Ponta Grossa  Arenito <sup>(5)</sup>	
P7a P7b	0 – 10 20 – 40	25°28'16.95"S 49°39'53.17"O	Praça de Pedágio de São Luiz do Purunã. Sentido Ponta Grossa- Curitiba  Arenito <sup>(5)</sup>	
P8a	0 – 10	25°28'14.57"S 49°43'27.73"O	Posto da Polícia Rodoviária Federal km 140  Arenito <sup>(6)</sup>	

P9a	0 – 10	25°26'21.79"S 49°44'58.79"O	Rio dos Papagaios Balsa Nova/ sedimento hidromórfico  Arenito <sup>(5)</sup>	
P11a	0 – 10	25°21'15.97"S 49°50'6.50"O	Antes do Pedágio de Witmarsum sentido Curitiba- Ponta Grossa/ sedimento hidromórfico  Arenito <sup>(6)</sup>	
P12a P12b	0 – 10 20 – 40	25°20'54.01"S 49°50'28.96"O	Praça de Pedágio de Witmarsum, sentido Curitiba- Ponta Grossa Talude lateral direito  Arenito <sup>(6)</sup>	
P13a P13b	0 – 10 20 – 40	25°17'11.80"S 49°54'20.87"O	Posto de Combustível Tibagi sentido Ponta Grossa- Curitiba  Arenito <sup>(5)</sup>	
P14a P14b	0 – 10 20 – 40	25°10'17.03"S 50° 6'28.48"O	Posto de Combustível sentido Curitiba- Ponta Grossa.  Folhelho <sup>(7)</sup>	



P16a P16b	0 – 10 20 – 40	25° 9'4.09"S 50° 8'30.21"O	Portal de Entrada da Cidade Ponta Grossa  Folhelho <sup>(7)</sup>	
P17a P17b	0 – 10 20 – 40	25°15'24.55"S 50° 0'52.83"O	Fazenda Vila Velha em frente ao Parque Estadual Vila  Arenito <sup>(6)</sup>	
P18a	0 – 10 20 – 40	25°12'49.58"S 50° 3'37.27"O	Posto da Polícia Rodoviária Federal  Folhelho <sup>(7)</sup>	
P19a P19b	0 – 10 20 – 40	25°15'59.08"S 49°58'14.29"O	Próximo a Fazenda Cambiju Moos.  Arenito <sup>(6)</sup>	
P21a P21b	0 – 10 20 – 40	25°24'26.61"S 49°46'55.31"O	Próximo a Agricultura trigo/milho/ solo hidromórfico  Arenito <sup>(5)</sup>	

P23a P23b	0 – 10 20 – 40	25° 11' 11.40" 50° 05' 12" 94	Declive na rodovia  Folhelho <sup>(7)</sup>	
P24a	0 – 10	25° 20' 48,2"S 49° 50' 35,9"O	Pedágio Witmarsum sentido Ponta Grossa Curitiba  Arenito <sup>(6)</sup>	

NOTAS: (1) Coordenadas geográficas tomadas com GPS Garmin Etrex Vista HCx; (2) Mineropar, 2014; (3) Complexo Atuba; (4) Grupo Açungui: Formação Camarinha; (5) Grupo Paraná: Formação Furnas; (6) Grupo Itararé: Formação Campo do Tenente; (7) Grupo Paraná: Folhelho da Formação Ponta Grossa.

Tabela 2. Características dos Solos de Referência Sob Mata Nativa

Classificação do solo <sup>(2)</sup>	Horizontes	Prof. de amostragem cm	Denominação	Coordenadas	Geologia <sup>(1)</sup>	Pontos de Coleta Sob o Mesmo Domínio <sup>(2)</sup>
CAMBISSOLO HÁPLICO	A B C	0 – 10 20 – 40 40 – 60 <sup>+</sup>	R1	25°25'38.72"S 49°23'21.65"O	Complexo Atuba: Gnaisses/granitos/migmatitos	P1, P2, P3, P4
CAMBISSOLO HÁPLICO	A B C	0 – 10 20 – 40 40 – 60 <sup>+</sup>	R2	25°27'19.00"S 49°37'35.67"O	Formação Camarinha: Siltitos e Conglomerados	P5
NEOSSOLO LITÓLICO	A AC	0 – 10 20 – 40 <sup>+</sup>	R3	25°28'23.91"S 49°38'22.55"O	Formação Furnas: Arenito	P6, P7, P9, P13, P21
NEOSSOLO LITÓLICO	A1 A2 AC	0 – 10 20 – 40 40 – 60 <sup>+</sup>	R4	25°28'15.75"S 49°43'23.97"O	Formação Campo do Tenente: Arenito	P8, P11, P12, P17, P19, P24
LATOSSOLO VERMELHO	A BA B	0 – 10 20 – 40 40 – 60 <sup>+</sup>	R5	25°10'16.70"S 50° 6'38.73"O	Formação Ponta Grossa: Folhelho	P14, P16, P18, P23

NOTAS:

(1) MINEROPAR (2004)

(2) EMBRAPA (2013)

### 1.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS E POEIRAS

Após secagem ao ar, as amostras de solo foram moídas e passadas em peneira de malha 2 mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) e guardadas em sacos de polietileno para as análises físicas, químicas e mineralógicas. As amostras de poeira foram secas ao ar, passadas por peneira de malha 0,063 mm e guardadas em sacos de polietileno.

#### 1.2.3.1 Análise Textural

A análise textural foi determinada na TFSA pelo método da pipeta, após tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v) para remoção da matéria orgânica (Embrapa, 1997). Este procedimento foi feito somente nas amostras de solo da primeira coleta no inverno.

#### 1.2.3.2 Análises Mineralógicas da Fração Argila

As amostras de TFSA foram tratadas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% para remoção de matéria orgânica, e com  $\text{NaOH}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  para dispersão das partículas. Após esses tratamentos prévios, a fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm e as frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1.000  $\text{cm}^3$  e separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

Para a identificação dos minerais, as amostras da fração argila foram trituradas em almofariz, peneiradas em peneira de malha 0,20 mm e montadas em placas perfuradas para análise por difratometria de raios X (DRX) num difratômetro Shimadzu-7000 (Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação – LORXI – UFPR) equipado com tubo de cobre, filtro de Ni e radiação  $\text{CuK}\alpha$  e velocidade angular do goniômetro  $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$  com amplitude de 4 a  $65^\circ 2\theta$ . O aparelho foi operado a 40 kV e 20 mA.

#### 1.2.3.3. Análise das Poeiras por Microscopia Eletrônica

A análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presente nas poeiras das rodovias foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) (Zeiss Evo

Ma15 ) no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UTFPR em Curitiba. As amostras de poeira foram fixadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de Au para torná-las condutoras e gerar imagens de melhor resolução.

#### 1.2.3.4 Análises Químicas dos Solos e Poeiras

Nas amostras de TFSA e poeiras foi determinado o pH em água na relação solo/solução 1:2,5 e carbono orgânico total (COT) analisado por combustão via seca, com auxílio do aparelho VARIO EL III – Elementar.

Na TFSA foi determinada a Acidez Potencial ( $H^0 + Al^{3+}$ ) extraída com solução de acetato de cálcio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7,0;  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  trocáveis extraídos com KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; teores disponíveis de P e trocáveis de  $Na^+$  e  $K^+$ , extraídos com solução de  $H_2SO_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  (Mehlich-1 ) (EMBRAPA, 2009).

#### 1.2.4 ANÁLISE DE METAIS NOS SOLOS E POEIRAS

Antes da digestão em sistema fechado, 0,3 g da amostra (em triplicata), previamente seca a  $40^\circ\text{C}$  por 24 h, foi pré-digerida com 9 mL de  $HNO_3$  e 3 mL de HCl concentrados por 15 horas de acordo com o método EPA SW-846-3051A (USEPA, 2011). Esta pré-digestão foi necessária devido à alta reatividade das amostras de solo.

Em seguida, os frascos foram submetidos a aquecimento por 10 min em forno de microondas CEM- MArS a uma potencia de 1.000 W até atingir a temperatura de  $175 \pm 5^\circ\text{C}$ , onde permaneceram nessas condições por mais 4,5 min. Após 30 min de resfriamento das amostras no interior do aparelho, filtrou-se a suspensão em papel de filtragem lenta JP 42 quantitativo. Aferiu-se a massa do extrato para aproximadamente 20 g com água ultrapura Tipo I (resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e determinou-se o volume com base na massa e densidade do líquido. Os teores dos metais (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn) foram determinados no Espectrômetro Óptico de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES) da marca Varian, modelo 720-ES. O limite de detecção (LD) do aparelho e o limite de quantificação (LQ) (Tabela 3) foram determinados com base na média de três curvas analíticas feitas com o padrão multielementar SPECSOL - padrão ICP para cada metal nas seguintes concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$ : 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0. Os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) foram calculados usando as seguintes equações:  $LD = (3 \times DP)/IC$  e  $LQ = (10 \times DP)/IC$ ; onde DP é o desvio padrão do intercepto (coeficiente linear)

em razão das três curvas analíticas, e IC é a média da inclinação (coeficiente angular) das três curvas analíticas (ANVISA, 2003).

Tabela 3. Limites de detecção e quantificação obtidos para os elementos traço ( $\text{mg L}^{-1}$ )

ETs	Zn	Sb	Pb	Ni	Cu	Cr	Cd	As
LD	0,003	0,002	0,001	0,01	0,01	0,004	0,002	0,01
LQ	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,04

### 1.2.5 ANÁLISE DE METAIS NAS GRAMÍNEAS

Imediatamente após a coleta em campo, as amostras de gramíneas (raízes e parte aérea) foram lavadas com água corrente e enxaguadas com água deionizada, secas em estufa com circulação de ar forçada a  $60^{\circ}\text{C}$  até peso constante e moídas em moinho de facas de aço inoxidável do tipo Wiley. Cadinhos de porcelana contendo  $0,5 \pm 0,001$  g do material vegetal seco e moído foram levados ao forno-mufla ainda frio, sendo a temperatura gradativamente elevada a  $500^{\circ}\text{C}$ , na qual permaneceram por aproximadamente 3 horas. Após esfriamento natural, foram adicionadas cinco gotas de  $\text{HCl}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, os cadinhos retornaram ao forno-mufla por mais 3 horas, para assegurar a completa decomposição do material. Após novo esfriamento, foram adicionados 10 mL de  $\text{HCl}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi aquecida em placa aquecedora a  $80^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos, para a completa solubilização das cinzas (Perkin-Elmer, 1973; Jones Junior & Case, 1990). No extrato foram determinados os teores de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn em ICP-OES.

### 1.2.6 TRATAMENTO DOS DADOS DE SOLO

Foram aplicados dois métodos quimiométricos para auxiliar na análise dos dados para a caracterização da matriz ambiental solo: análise de componentes principais (ACP) e análise discriminante via mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Estes métodos foram escolhidos devido ao grande conjunto de dados analíticos resultantes de diferentes técnicas instrumentais, para possibilitar a extração do maior número de informações relevantes através da análise dos dados.

Os resultados do conjunto de métodos analíticos dos solos (teores de metais, análises químicas e textural) foram configurados em uma matriz multidimensional submetida à análise de componentes principais (ACP) após o pré-processamento dos dados por autoescalamento. Este procedimento possibilita diminuir as diferenças de magnitude entre as variáveis (Geladi et al., 1989).

O método quimiométrico de classificação supervisionada denominado Análise Discriminante via Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) foi aplicado para a obtenção de um modelo preditivo de atividade antrópica para solos próximos às rodovias e ratificar as amostras de referência como sendo adequadas ao objetivo deste estudo. Para a obtenção do vetor de coeficiente de regressão que possibilitasse relacionar os dados analíticos (metais, análises químicas e textural) e sua respectiva classe, duas matrizes, X e Y, foram construídas. A primeira contendo os dados analíticos de 72 amostras de solos, e a segunda, a classe dessas amostras que compõem o conjunto de calibração. Nesta última atribuiu-se o número 1 à classe não antropizada (amostras de referência) e o número 2 à classe antropizada (amostras coletadas à beira das rodovias). Para avaliar a capacidade de previsão do modelo, outra matriz de dados foi construída, (conjunto de validação externa), contendo dados analíticos de 10 amostras selecionadas aleatoriamente (do total de 82 amostras). Para a construção dos modelos multivariados através do método PLS-DA os dados analíticos foram pré-processados por autoescalamento (matriz X) e dados centrados na média (matriz Y).

A ACP e o método PLS-DA foram implementados usando o software Matlab 9.0 com o auxílio das ferramentas do PLS-Toolbox 3.0 (Geladi & Kowalski, 1986; Ferreira, 2015).

O índice de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) foi usado para avaliar os níveis de contaminação por metais nos solos e poeiras da rodovia através da equação (Müller, 1979):

$$I_{geo} = \log_2 (Cn / 1,5 \times Bn)$$

Onde  $Cn$  é a concentração do metal na amostra de interesse;  $Bn$  é a concentração do metal na amostra de referência (*background*) e o fator 1,5 é usado para compensar possíveis variações dos dados de "background" devido a efeitos litogênicos.

O  $I_{geo}$  consiste de sete classes: 0 ( $I_{geo} < 0$  ou  $= 0$ ) não poluído; 1 ( $I_{geo}$  0-1) não poluído a moderadamente poluído; 2 ( $I_{geo}$  1-2) moderadamente poluído; 3 ( $I_{geo}$  2-3) moderado a altamente poluído; 4 ( $I_{geo}$  3- 4) altamente poluído; 5 ( $I_{geo}$  4-5) alto a extremamente poluído e 6 ( $I_{geo} > 5$ ) extremamente poluído.

## 1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS

De maneira geral, as frações grosseiras prevalecem sobre a fração argila nos solos às margens da rodovia, principalmente nas áreas de domínios dos arenitos das Formações Furnas e Campo do Tenente (Figura 2), o que revela fragilidade deste ambiente em relação à retenção de nutrientes, água e poluentes como os metais.

As alterações mais significativas na textura dos solos próximos à rodovia em relação aos solos de referência (Tabela 2) foram nos pontos (Figura 2):

- a) No ponto 1 (0 – 10 cm e 20 – 40 cm) com decréscimo em argila de 57 % em ambas as profundidades. O ponto 1 é local de saída da cidade de Curitiba para o interior do estado e para outros estados, com obras de manutenção na lateral da pista, que pode ter contribuído para essas variações;
- b) No ponto 17 (0 – 10 cm e 20 - 40 cm) houve incremento médio nos teores de argila de 36%, que pode estar associado à erosão e ao transporte preferencial dessa fração coloidal da área agrícola a montante. As amostras 17a e 17b foram coletadas entre a rodovia e área de cultivo de culturas anuais (Tabela 1). Esse ponto foi escolhido por ser uma área de convergência de água pluvial da rodovia e de escorrência superficial da área agrícola a montante;
- c) No ponto 18 (0 – 10 cm) com decréscimo em argila de 87,1%;
- d) No ponto 23 nas profundidades de 0 a 10 cm e 20 a 40 cm com decréscimo em argila de 85 % e 87,8%, respectivamente.

O enriquecimento relativo de areia em área de folhelho deve-se provavelmente a intensa remobilização de solo para construir um posto policial (ponto 18) e a erosão preferencial de partículas finas em área de concentração de água pluvial às margens da rodovia (ponto 23). Nessa mesma litologia, nos pontos 14 e 16, houve menor impacto das atividades antrópicas na textura do solo, onde os teores de argila se aproximaram das amostras de referência (R5).

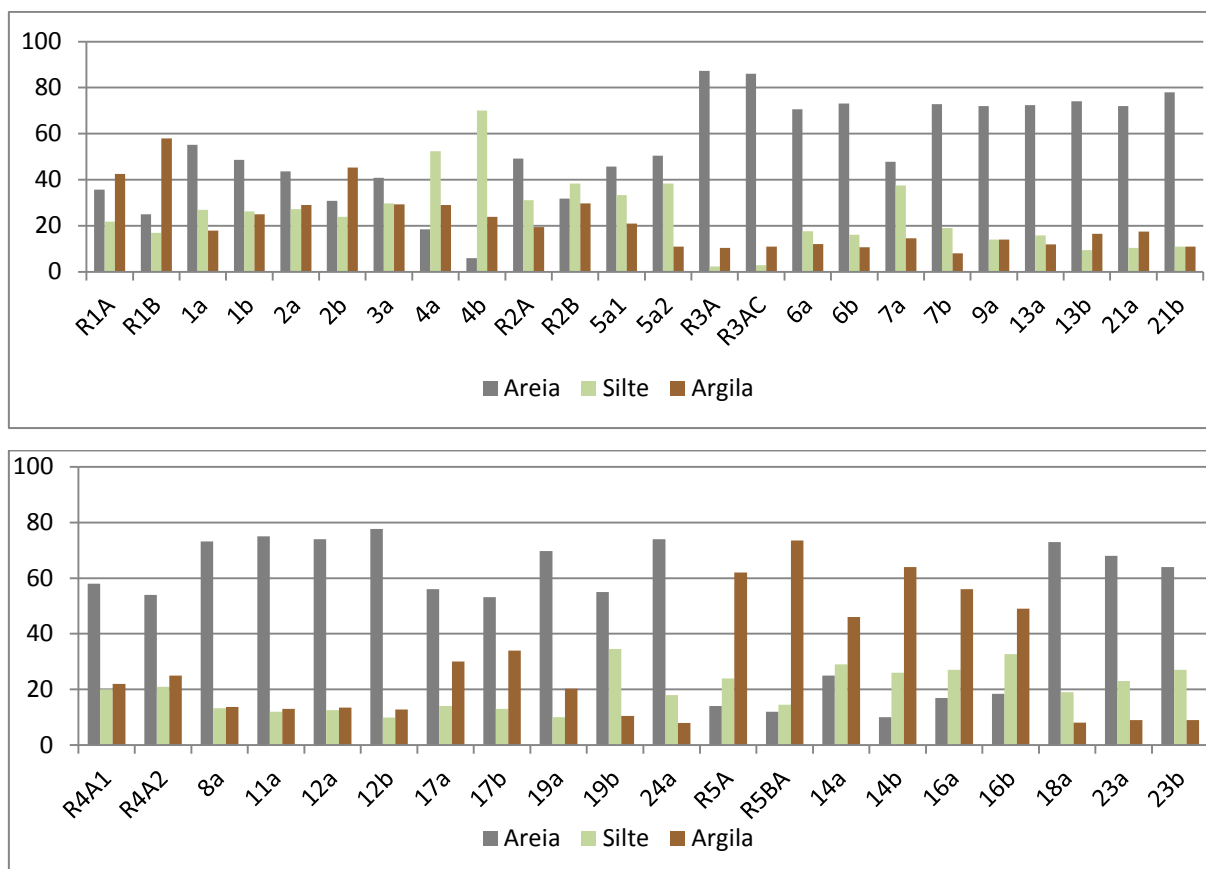


Figura 2. Variação (em % no eixo Y) da textura dos solos ao longo da rodovia. A sequência é dada da esquerda para direita pelo solo de referência (simbolizado pela letra R e o horizonte pedogenético) seguido pelos pontos de coleta correspondentes (mesma litologia) nos trechos da rodovia (ver detalhes nas Tabelas 1 e 2). Para os pontos com coleta em duas profundidades, a comparação da primeira camada *a* deve ser feita com o primeiro horizonte pedogenético do solo de referência (ambos coletados de 0 a 10 cm) e a segunda camada *b* deve ser feita com o segundo horizonte pedogenético (ambos coletados de 20 a 40 cm). Litologia das áreas de domínio das referências: R1 - Gnaisse; R2 - Siltitos e conglomerados; R3 - Arenito; R4 - Arenito; R5 – Folhelho.

As características texturais do ponto 4 foram fortemente influenciadas pelas condições de hidromorfismo natural do terreno (várzea entre os rios Rondinha e Verde). As amostras 4a e 4b apresentaram os maiores teores de silte (Figura 2) e as maiores relações silte/argila (1,79 e 2,91, respectivamente) (Tabelas 4 e 5), compatíveis com o baixo grau de desenvolvimento do perfil na várzea. Essas posições mais baixas da paisagem são de acúmulo de íons, o que retarda o intemperismo de minerais primários da fração silte (Kämpf et al., 2009).

Não houve variação expressiva nas características químicas dos solos entre as duas estações do ano. Os valores de pH dos solos variaram de 5,5 a 7,1 no inverno e de 5,2 a 7,1 na primavera (Tabela 4 e Tabela 5). Lee et al. (2012) também encontraram altos valores de pH em solos próximos à rodovias, devido ao aporte de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ . Alto teor de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$



aumenta a força iônica e reduz a atividade de  $H^+$  na solução do solo. A base da estrada é rica em Ca e Mg (Fujiwara 2011a; Müllerová et al., 2011; Liu et al., 2014) e a fragmentação e desprendimento desse material pode enriquecer, preferencialmente a camada mais superficial dos solos nesses nutrientes. Os teores de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram consistentemente superiores na camada de 0 a 10 cm em relação à camada de 20 a 40 cm em todos os pontos onde foi possível a amostragem em profundidade, nas duas campanhas de amostragem (Tabela 4 e Tabela 5). Outras fontes potenciais de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  são as obras de manutenção (material rico em cal), a composição dos combustíveis e dos pneus e óleos dos veículos que contribuem para o enriquecimento destes elementos nas poeiras (Apeagyei et al., 2011; Neher, 2013; Kluge et al., 2014; Werkenthin et al., 2014).

O aumento do valor de pH dos solos próximos à rodovia aumenta a proporção de cargas negativas na superfície dos colóides do solo com cargas pH dependentes, ou seja, aumentando a CTC (capacidade de troca de cátions) e consequentemente o poder de retenção de moléculas polares e eletropositivas. Esse comportamento ajuda a compensar os menores teores de argila na maioria dos pontos às margens da rodovia.

Tabela 4. Caracterização química e textural das amostras de solos coletadas em agosto de 2013 às margens da rodovia e em local de referência (R) afastado da rodovia

Am	pH <sub>H2O</sub>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTCe	CTCt	T	P	COT	V	m	areia	silte	argila	s/a
		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>								mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>			%			
R1A	5,3	4,30	3,10	1,8	0,20	0,03	5,60	9,40	22	6,1	32,3	54	8,90	36	22	42	0,5
R1B	5,1	3,20	0,70	0,3	0,04	0,01	2,30	4,30	7	2,3	10,9	25	53,3	25	17	58	0,3
R1C	5,3	2,00	0,80	0,2	0,10	0,03	1,80	3,10	17	1,3	1,20	36	38,3	44	38	18	2,1
R2A	6,1	2,50	5,90	1,0	0,20	0,01	7,10	9,60	49	13,6	17,4	74	0	49	31	20	1,6
R2B	6,0	2,40	2,70	0,5	0,18	0,01	3,50	5,80	19	6,8	4,20	59	2,90	32	38	30	1,3
R2C	4,9	6,70	0,70	0,2	0,16	nd	4,90	7,80	20	4,7	3,00	14	78,2	19	42	38	1,1
R3A	4,9	13,1	2,70	0,5	0,15	0,02	5,00	16,5	-	19,5	79,6	20	32,2	87	2	10	0,2
R3AC	4,7	9,00	0,60	0,1	0,04	0,01	3,40	9,80	-	3,5	50,3	8	77,6	86	3	11	0,3
R4A1	4,6	15,2	1,70	0,9	0,23	0,05	6,00	18,8	85	13,9	68,9	15	51,8	58	20	22	0,9
R4A2	4,6	10,5	0,30	0,1	0,07	0,02	2,80	13,8	55	3,5	26,5	4	82,4	54	21	25	0,8
R4AC	4,6	6,20	0,30	0,1	0,13	0,01	2,60	6,70	29	2,6	22,2	8	79,5	53	24	23	1,0
R5A	7,0	2,40	11,3	4,2	0,65	0,02	16,2	18,6	30	11,2	67,7	87	0	14	24	62	0,4
R5BA	6,4	3,40	6,30	4,0	0,13	0,01	10,4	13,8	19	3,7	38,2	75	0	12	15	74	0,2
R5B	5,2	6,70	1,10	1,8	0,32	0,01	4,30	9,90	14	1,5	2,89	33	25,4	10	21	69	0,3
1a	7,1	1,80	6,70	2,4	0,60	0,05	9,80	11,6	64	76	23,9	84	0	55	27	18	1,5
1b	6,8	1,60	3,40	1,2	0,10	0,03	4,70	6,30	25	9,9	8,00	75	0	49	26	25	1,0
2a	6,1	3,00	7,40	2,4	2,00	0,38	12,2	15,2	52	414	88,3	80	0	44	27	29	0,9
2b	5,5	4,60	3,10	1,6	1,80	0,04	6,90	11,1	25	23,8	28,1	59	5,80	31	24	45	0,5

“continuação”

Am	pH <sub>H2O</sub>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTCe	CTCt	T	P	COT	V	m	areia	silte	argila	s/a
		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>								mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>			%			
3a	6,7	4,6	6,70	2,6	0,70	0,14	10,1	14,7	50	148	29,5	69	0	41	30	29	1,0
4a	6,9	2,5	12,6	4,0	0,40	0,06	17,1	19,6	67	15,3	67,2	87	0	18	52	29	1,8
4b	7,1	1,9	3,20	2,9	0,08	0,04	6,20	8,1	34	5,1	5,00	77	0	6	70	24	2,9
5a1	7,0	1,6	5,60	2,1	0,21	0,03	7,90	9,5	45	72	35,3	83	0	46	33	21	1,6
5a2	5,5	1,9	2,80	0,8	0,22	0,01	4,20	5,7	52	4,4	8,00	67	9,5	51	38	11	3,5
6a	6,5	3,0	6,20	2,2	0,22	0,03	8,70	11,7	96	43,9	57,3	74	0	71	18	12	1,5
6b	6,3	2,4	2,70	0,7	0,21	0,06	3,70	6,1	57	57,7	22,8	60	0	73	16	11	1,5
7a	6,6	1,9	5,50	1,3	0,23	0,23	7,30	9,2	63	76	80,6	79	0	48	38	15	2,6
7b	6,9	1,5	3,80	1,1	0,50	0,55	6,00	7,5	92	63	60,6	80	0	73	19	8	2,4
8a	5,8	3,2	5,30	1,1	0,17	0,05	6,70	9,9	72	27,3	78,8	67	1,5	73	13	14	1,0
9a	6,3	2,2	4,90	1,9	0,35	0,15	7,30	9,5	68	322	40,9	77	0	72	14	14	1,0
11a	6,2	2,2	4,60	1,1	0,44	0,64	6,80	9,0	69	511	48,7	76	0	75	12	13	0,9
12a	6,3	3,2	4,50	2,1	0,50	0,02	7,10	10,3	77	27,3	39,4	69	0	74	13	13	0,9
12b	5,9	2,4	1,40	0,4	0,10	0,01	2,00	4,3	34	11,6	13,5	44	5,0	78	10	13	0,8
13a	5,7	3,0	2,40	1,3	0,34	0,04	4,20	7,1	59	17,1	44,6	57	2,4	72	16	12	1,3
13b	6,3	1,8	2,10	0,9	0,17	0,05	3,20	5,0	30	9,5	10,5	64	0	74	9	17	0,6
14a	6,6	2,5	8,40	3,7	0,83	0,03	13,0	15,5	34	24,1	60,1	84	0	25	29	46	0,6
14b	6,4	2,0	1,70	1,3	0,37	0,01	3,40	5,4	8	0,4	11,7	63	0	10	26	64	0,4
16a	6,5	2,2	7,60	3,1	0,94	0,06	11,7	13,9	25	281	52,9	84	0	17	27	56	0,5
16b	6,6	1,9	4,50	2,2	0,63	0,02	7,40	9,3	19	6,1	19,7	79	0	18	33	49	0,7

“continuação”

Am	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTCe	CTCt	T	P	COT	V	m	areia	silte	argila	s/a
		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>								mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>			%			
17a	6,2	2,7	6,6	3,3	0,61	0,04	10,6	13,3	44	179	51,3	80	0	56	14	30	0,5
17b	5,6	2,2	2,7	1,6	0,14	0,01	4,5	6,7	20	3,5	15,5	67	0	53	13	34	0,4
18a	7,3	1,5	4,5	1,3	0,45	0,05	6,3	7,8	96	51,1	70,7	81	0	73	19	8	2,4
19a	6,0	3,7	8,1	2,4	0,26	0,06	10,8	14,5	72	48,1	55,1	75	0	70	10	20	0,5
19b	5,6	3,4	2,0	0,8	0,59	0,01	3,7	7,1	68	1,5	7,60	48	8,1	55	35	11	3,3
21a	5,7	4,5	5,6	2,9	0,42	0,06	9,0	13,5	77	31,3	68,4	67	0	72	10	18	0,6
21b	5,8	3,7	2,1	1,0	1,0	0,01	4,1	7,8	71	3,1	26,0	53	0	78	11	11	1,0
23a	5,5	3,7	9,0	3,3	0,86	0,08	13,2	16,9	188	252	74,9	78	0,8	68	23	9	2,6
23b	6,6	3,7	7,0	3,1	0,31	0,03	10,4	14,1	157	453	38,6	74	0	64	27	9	3,0
24a	6,4	2,2	5,6	1,7	0,34	0,04	7,7	9,9	124	67,9	49,4	78	0	74	18	8	2,3

NOTA: CTCe : capacidade de troca de cátions no pH natural do solo; CTCt: capacidade de troca de cátions em pH 7,0; T: atividade da argila (CTCt x 100 / % argila); COT: carbono orgânico total; V: saturação em bases (SB x 100 / CTCt); m: saturação em alumínio (Al<sup>3+</sup> x 100 / CTCe); s/a: relação silte/argila.

Tabela 5. Caracterização química e textural das amostras de solos coletadas em outubro de 2013 às margens da rodovia.

Am	pH <sub>H2O</sub>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTCe	CTCt	T	P	COT	V	m	areia	silte	argila	s/a
			cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>							mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>			%			
1a	7,0	2,0	5,1	1,8	0,53	0,04	7,47	9,47	52,68	48,1	20,0	78,88	0	55,22	27,03	17,97	1,50
1b	7,0	2,0	5,6	1,5	0,13	0,03	7,26	9,26	36,93	8,30	18,0	78,40	0	48,64	26,30	25,08	1,05
2a	6,6	4,0	7,8	2,4	2,24	0,23	12,67	16,67	57,29	190,0	76,0	76,00	0	43,71	27,20	29,10	0,93
2b	7,1	6,7	2,9	1,4	2,10	0,04	7,04	13,14	29,01	14,6	29,0	49,01	8,52	30,84	23,95	45,30	0,53
3a	6,8	2,5	6,8	2,4	0,61	0,23	10,04	12,54	42,76	106,0	24,0	80,06	0	40,90	29,75	29,32	1,01
4a	6,9	2,4	7,2	1,8	0,46	0,26	9,72	12,12	41,72	95,0	70,0	80,20	0	18,49	52,42	29,05	1,80
4b	7,2	1,8	4,4	1,4	0,68	0,90	7,38	9,18	38,33	91,0	66,0	80,39	0	6,03	70,05	23,95	2,92
5a1	6,6	3,2	10,4	2,3	0,53	0,04	13,27	16,47	78,34	48,8	50,0	80,57	0	45,78	33,33	21,02	1,59
5a2	6,0	5,0	6,2	1,7	0,85	0,01	8,86	13,76	124,55	6,30	29,0	63,67	1,13	50,51	38,40	11,05	3,48
6a	6,7	3,0	4,9	1,7	0,25	0,06	6,91	9,91	81,73	67,0	50,0	69,73	0	70,59	17,62	12,13	1,45
6b	6,6	2,0	2,2	0,4	0,26	0,05	3,01	4,91	45,87	35,4	8,00	59,25	3,32	73,13	16,13	10,70	1,51
7a	7,1	2,5	13,7	3,6	0,50	0,07	17,87	20,37	139,28	33,1	71,0	87,73	0	47,84	37,57	14,63	2,57
7b	7,1	2,2	4,3	2,8	0,13	0,03	7,35	9,45	117,04	4,20	5,00	76,72	1,36	72,88	19,02	8,08	2,36
8a	6,0	2,7	7,1	1,2	0,22	0,10	8,62	11,32	82,63	420,0	96,0	76,15	0	73,15	13,25	13,70	0,97

“continuação”

Am	pH <sub>H2O</sub>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTCe	CTCt	T	P	COT	V	m	areia	silte	argila	s/a
			cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>							mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>			%			
9a	6,5	2,2	4,3	1,7	0,34	0,27	6,61	8,81	62,93	0,90	46,0	75,03	0	72,00	14,00	14,00	1,00
11a	5,6	8,4	2,3	0,9	0,21	0,04	4,15	11,85	91,15	58,0	39,0	29,11	16,87	75,00	12,00	13,00	0,92
12a	6,5	4,3	5,2	2,2	0,64	0,03	8,07	12,37	91,80	21,6	54,0	65,24	0	74,00	12,60	13,48	0,94
12b	6,7	2,7	3,9	1,0	0,24	0,03	5,17	7,87	61,69	8,30	32,0	65,68	0	77,72	9,92	12,75	0,78
13a	5,70	5,4	2,4	1,5	0,48	0,09	4,57	9,87	82,23	11,0	35,0	45,28	2,19	72,37	15,82	12,00	1,32
13b	5,9	2,5	1,6	0,6	0,22	0,08	2,50	5,00	30,24	9,10	11,0	49,97	0	74,07	9,40	16,53	0,57
14a	6,5	3,4	7,6	3,2	0,80	0,04	11,64	15,04	32,70	18,7	52,0	77,39	0	25,00	29,03	46,00	0,63
14b	6,0	3,7	1,3	1,2	0,39	0,02	3,01	6,61	10,33	7,80	18,0	44,02	3,32	10,00	26,00	64,00	0,41
16a	6,6	3,2	8,1	2,9	1,10	0,06	12,16	15,36	27,43	95,0	59,0	79,17	0	16,90	27,10	56,00	0,48
16b	7,2	2,4	6,1	1,7	0,60	0,03	8,43	10,83	22,09	8,30	17,0	77,83	0	18,38	32,70	49,00	0,67
17a	6,4	4,3	6,7	3,0	0,58	0,03	10,31	14,61	48,70	40,2	46,0	70,57	0	56,00	14,08	30,00	0,47
17b	6,1	6,2	2,6	1,5	0,23	0,02	4,35	10,55	31,03	8,70	12,0	41,23	0	53,20	13,00	34,00	0,38
18a	6,9	4,0	6,0	2,2	0,58	0,07	8,85	12,85	158,64	7,00	57,0	68,87	0	73,00	19,05	8,10	2,35
19a	6,3	4,0	7,8	2,2	0,24	0,06	10,30	14,30	70,44	28,5	56,0	72,03	0	69,68	10,00	20,30	0,49
19b	5,7	8,4	2,2	0,6	0,04	0,03	3,07	11,27	107,33	0,70	8,00	25,47	6,51	55,00	34,55	10,50	3,29
21a	5,6	8,4	5,1	2,2	0,41	0,04	7,75	16,15	92,29	15,8	55,0	47,99	0	72,04	10,48	17,50	0,60

Am	pH <sub>H2O</sub>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>0</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	CTCe	CTCt	T	P	COT	V	m	areia	silte	argila	s/a
			cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>							mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>		%				
21b	5,9	9,7	2,0	0,7	0,11	0,02	2,93	12,53	113,91	4,20	20,0	22,59	3,41	78,00	11,00	11,00	1,00
23a	5,2	8,4	10,6	2,8	1,27	0,14	14,91	23,21	257,89	474,0	89,0	63,81	0,67	68,00	23,00	9,00	2,56
23b	6,1	3,4	6,8	2,1	0,74	0,09	9,73	13,13	145,89	288,0	58,0	74,11	0	64,00	27,00	9,00	3,00
24a	6,4	3,0	6,6	1,6	0,49	0,07	8,76	11,76	147,00	72,0	66,0	74,49	0	74,00	18,00	8,00	2,25

30

Segundo Mineropar (2005), os teores médios de P disponível (extraído pelo mesmo método empregado neste estudo – Mehlich 1) para horizontes B do estado do Paraná é de 1,7 mg kg<sup>-1</sup> (mínimo e máximo de 0,1 e 40,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Portanto, os elevados teores de P das amostras de beira de estrada neste estudo (Tabelas 4 e 5) também são um forte reflexo de atividades antrópicas. Os teores médios de P na coleta de agosto e outubro foram de 98 e 69 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Teores de P acima de 15 mg kg<sup>-1</sup> para solos arenosos e acima de 6 mg kg<sup>-1</sup> para solos argilosos já são considerados adequados para a produção agrícola (Souza et al., 1997). De maneira geral, os teores de P na coleta de primavera foram menores que a coleta de inverno. Considerando a primeira coleta (Tabela 4) os teores máximos de P ocorreram em pontos específicos de coleta: ponto 2a (tráfego intenso e solo muito próximo do escapamento de caminhões) - 414 mg kg<sup>-1</sup>; pontos 9a e 11a (canaletas com sedimentos anóxicos) - 322 e 511 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente; ponto 16a (solo argiloso na entrada de Ponta Grossa) - 281 mg kg<sup>-1</sup>; 23a e 23 b (solo argiloso em área de intensa captação de água pluvial) - 252 e 453 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Nos veículos automotores o fósforo pode estar presente como aditivo (alquil ditiofosfato de zinco), na composição de alguns óleos lubrificantes e em peças fosfatizadas (Silveira et al., 2010). Desta forma, o *runoff* rodoviário pode estar contribuindo para os teores elevados de P nos solos (Kayhanian et al., 2012).

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para facilitar a interpretação e visualização dos dados analíticos, possibilitando observar as similaridades ou não das amostras de solo analisadas. Os gráficos “bi-plot” das duas primeiras componentes principais para as amostras de inverno e primavera (63% da variância dos dados) (Figuras 3 e 4) mostram a maior semelhança das amostras dos solos de 20 a 40 cm (próximos às rodovias) com os solos de referência (R) para cada ponto de coleta (agrupamento no lado negativo da PC1) no inverno e primavera. Esse comportamento reforça o maior impacto antrópico na camada mais superficial dos solos. As variáveis que melhor distinguem os solos de referência dos solos próximos à rodovia são a saturação em alumínio (m%), com valores negativos na PC1 e Ca<sup>2+</sup> e CTCefetiva, com valores positivos na PC2, ou seja, as amostras de referências apresentaram maiores valores de m% e menores teores de Ca<sup>2+</sup> e valores de CTCefetiva. Os solos de referência R5A e R5BA por apresentarem textura muito argilosa e valores de pH mais elevados, distinguem-se dos demais pontos de referência.



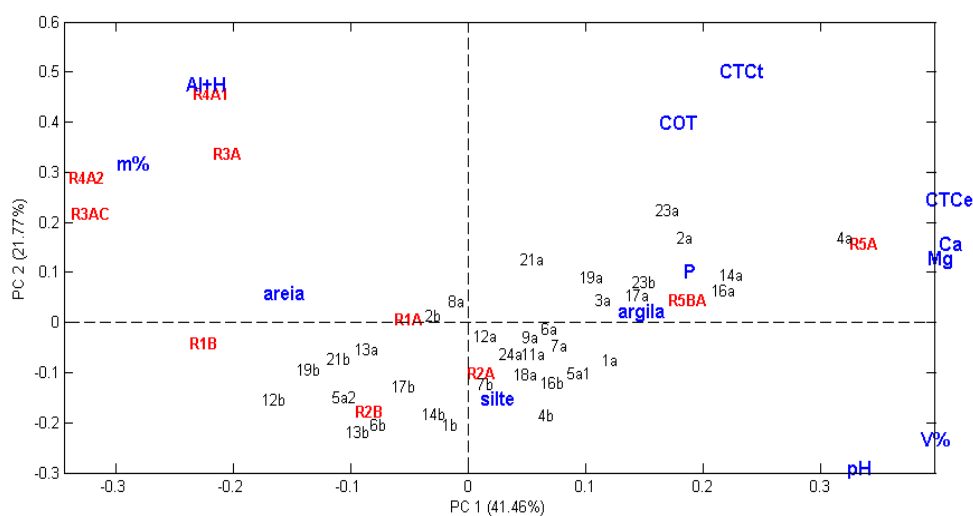


Figura 3. Gráfico “bi-plot” do resultado da Análise de Componentes Principais mostrando as duas primeiras componentes (PCA-1 e PCA-2) das características químicas e texturais em relação às amostras de referencia – R para amostras de inverno.

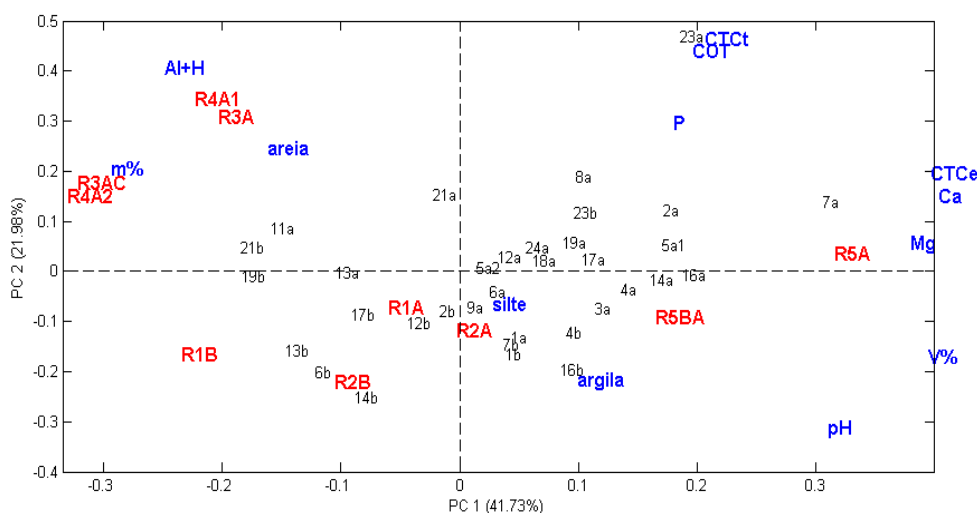


Figura 4. Gráfico “bi-plot” da Análise de Componentes Principais mostrando as duas primeiras componentes (PCA-1 e PCA-2) das características químicas e texturais em relação às amostras de referencia – R para amostras de primavera.

Para visualizar as possíveis variações mineralógicas da fração argila em decorrência das atividades antrópicas foram selecionados alguns DRX dos solos de beira de estrada (amostras superficiais) para serem plotados sobre as cinco amostras de referência, também de 0 a 10 cm, respeitando o domínio litológico de cada trecho da rodovia.

Os minerais identificados na fração argila de todos os solos foram: mica e/ou ilita (Mi /I); 2:1 secundário; caulinita (Ct); goethita (Gt); hematita (Hm); Gibbsita (Gb) e quartzo (Qz).

É comum a presença destes minerais na fração argila dos solos de clima subtropical úmido (Kämpf et al., 2009). O quartzo, mesmo sendo típico de frações mais grosseiras dos solos, apareceu em todas as amostras, variando somente a intensidade de seu pico nos difratogramas, com picos mais intensos em solos desenvolvidos de arenitos. Outros autores encontraram quartzo na fração argila dos solos (Melo, et al., 1995; Carvalho et al., 2013).

A fração argila das amostras do domínio granito/gnaisses são essencialmente caulínicas (Figura 5). Essas rochas são ricas em feldspatos potássicos e é comum a transformação direta desse mineral em caulinita (Melo et al., 2002; Kämpf et al., 2009). Na amostra referência R1A o pico de hematita ( $33,3^\circ 2\theta$ ) é mais intenso que nas amostras 3a e 4a. O intenso hidromorfismo no solo (amostras 4a e 4b) e no sedimento (amostra 3a) (Tabela 1) promove a redução e solubilização dos óxidos de Fe (Kämpf et al., 2009). Mesmo sendo uma característica mais estável, o acúmulo de sedimentos em condições anóxicas em calhas paralelas às rodovias (3a) promoveu alterações nos minerais da fração argila em relação ao solo de referência.

A presença de micas e ilitas na fração argila nas amostras R2A e 5a2 (Figura 6) é justificada pela abundância destes minerais nos siltitos da Formação Camarinha ricos em minerais micáceos (Moro & Neves, 2004). O mesmo ocorre para os solos desenvolvidos do arenito da Formação Furnas (Figura 7), que contém mica em sua composição (Maack & Bodziak Junior, 1946). O solo hidromórfico, amostra 21, também apresentou pico de hematita menos intenso em relação à referência R3A (Figura 7).

A caulinita é um mineral com cargas dependentes de pH, ou seja, desenvolve cargas em sua superfície de acordo com o pH do solo (Melo & Wypych, 2009). Valores de pH acima de 3 já determinam que o mineral apresente predomínio de CTC (cargas negativas) sobre CTA (cargas positivas) (Melo & Wypych, 2009). O pH dos solos do presente estudo oscilaram entre de 4,1 a 7,1 (Tabelas 4 e 5), e a maior quantidade de cargas negativas no mineral favorece a adsorção de metais.

A presença de minerais 2:1 secundários, mesmo que em pequenas quantidades, também contribui para a adsorção não específica de metais. Esses minerais possuem alta densidade de cargas negativas ou CTC independentemente do pH do solo (Azevedo & Vidal-Torrado, 2009).

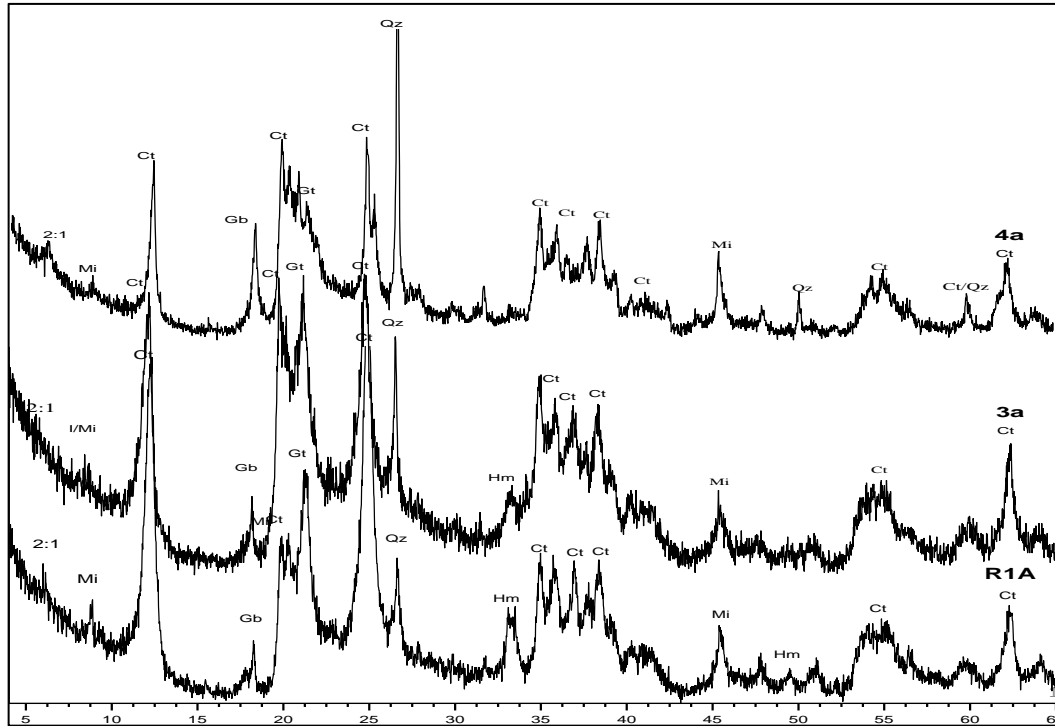


Figura 5 - Difrátogramas de raios X (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila da amostra de referência (0 a 10 cm) para o gnaiss/granito e de amostras selecionadas coletadas no mesmo domínio litológico e na mesma profundidade. (2:1 secundário; Mi = mica; Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; Hm = hematita).

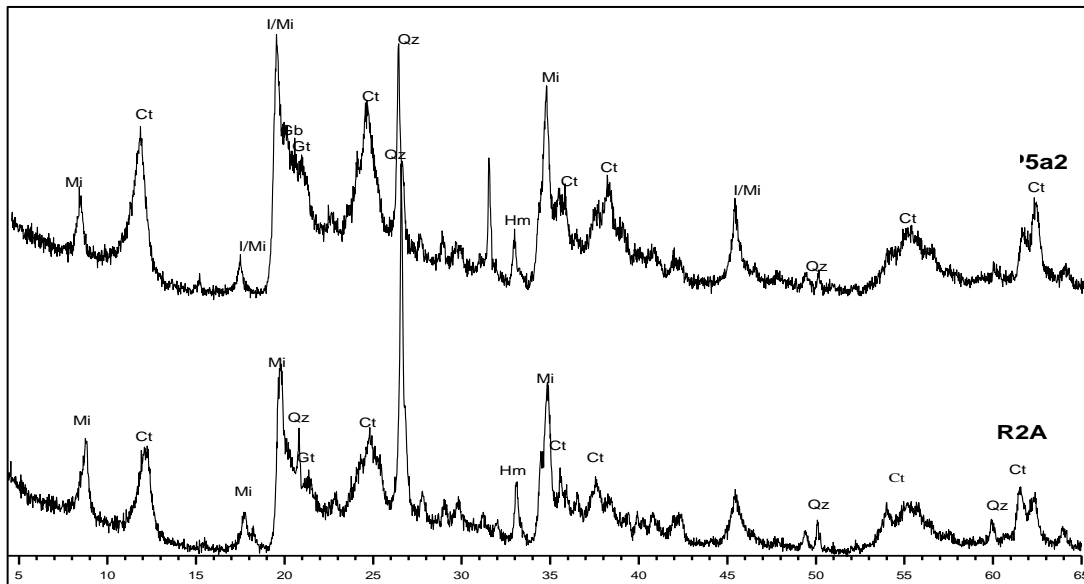


Figura 6. Difrátogramas de raios X (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila da amostra de referência (0 a 10 cm) para os siltitos/conglomerados e da amostra coletada no mesmo domínio litológico e na mesma profundidade. (Mi = mica; Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; Hm = hematita).

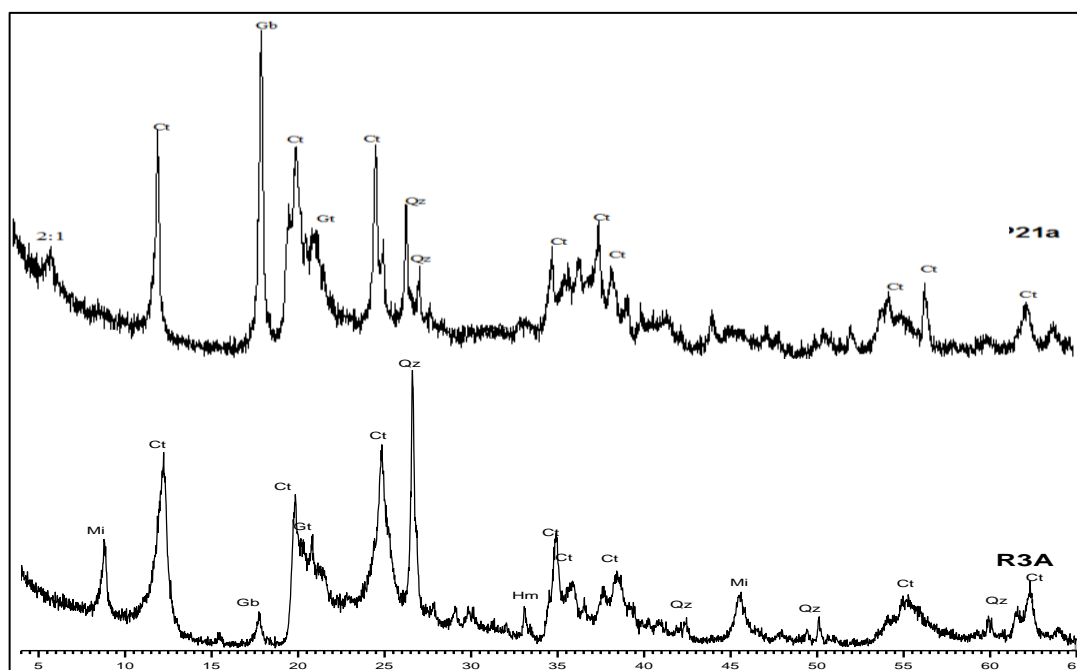


Figura 7. Difratomogramas de raios X (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila da amostra de referência (0 a 10 cm) para o Arenito Formação Furnas e de amostra selecionada coletada no mesmo domínio litológico e na mesma profundidade. (2:1 secundário; Mi = mica; Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; Hm = hematita).

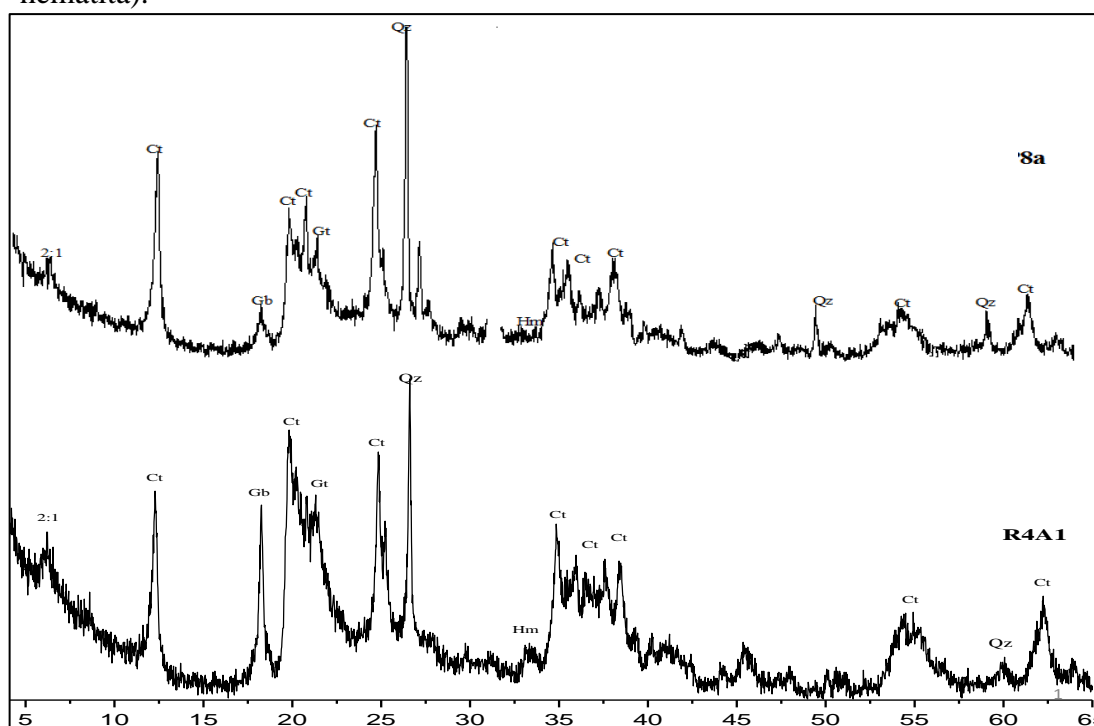


Figura 8. Difratomogramas de raios X (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila da amostra de referência (0 a 10 cm) para o Arenito Formação Campo Tenente e de amostras selecionadas coletadas no mesmo domínio litológico e na mesma profundidade. (2:1 secundário; Mi = mica; Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; Hm = hematita).

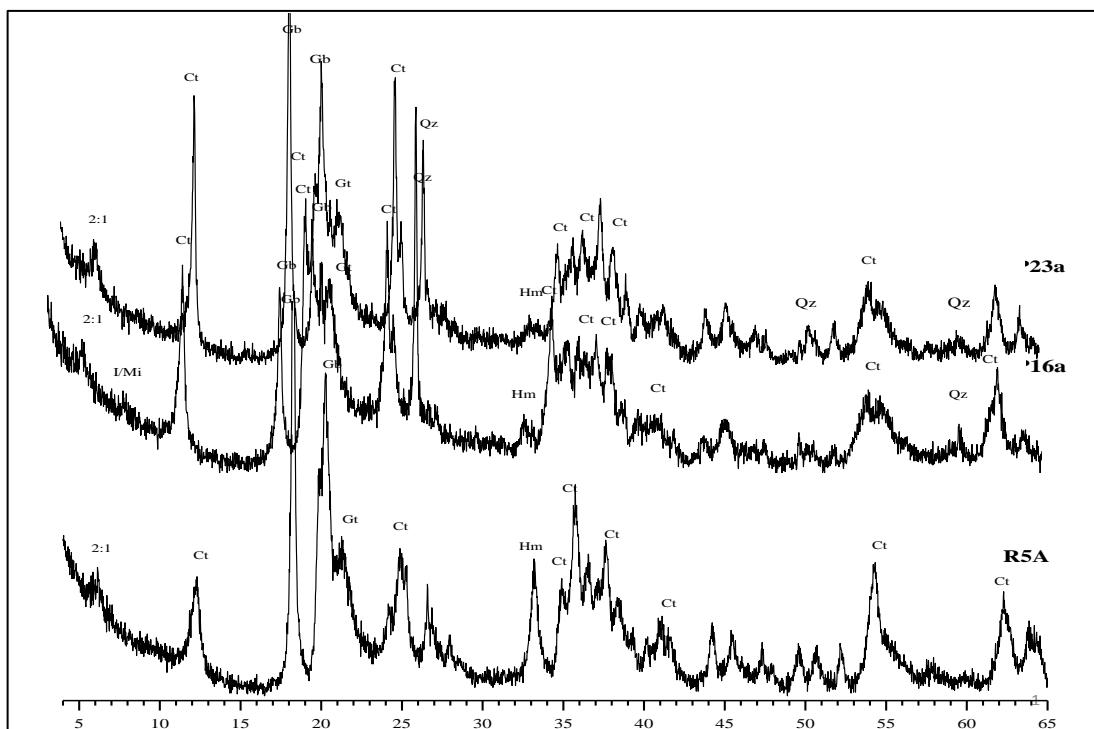


Figura 9. Difrátogramas de raios X (radiação CuK $\alpha$ ) da fração argila da amostra de referência – R5A (desenvolvido de folhelho) e de amostras selecionadas coletadas no mesmo domínio litológico e na mesma profundidade. (2:1 secundário; Mi = mica; Ct = caulinita; Qz = quartzo; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; Hm = hematita).

### 1.3.2 METAIS NOS SOLOS

De maneira geral, as concentrações dos metais não configuraram incrementos expressivos próximo à rodovia em comparação com as concentrações dos solos de referência (amostras coletadas ao longo das rodovias em áreas sob mata nativa) e os Valores Orientadores estabelecidos pelo órgão ambiental do estado de São Paulo (Figura 10) (CETESB, 2014). Os teores de nenhum dos metais ficaram acima dos valores de intervenção agrícola, residencial ou industrial da CETESB (Figura 10).

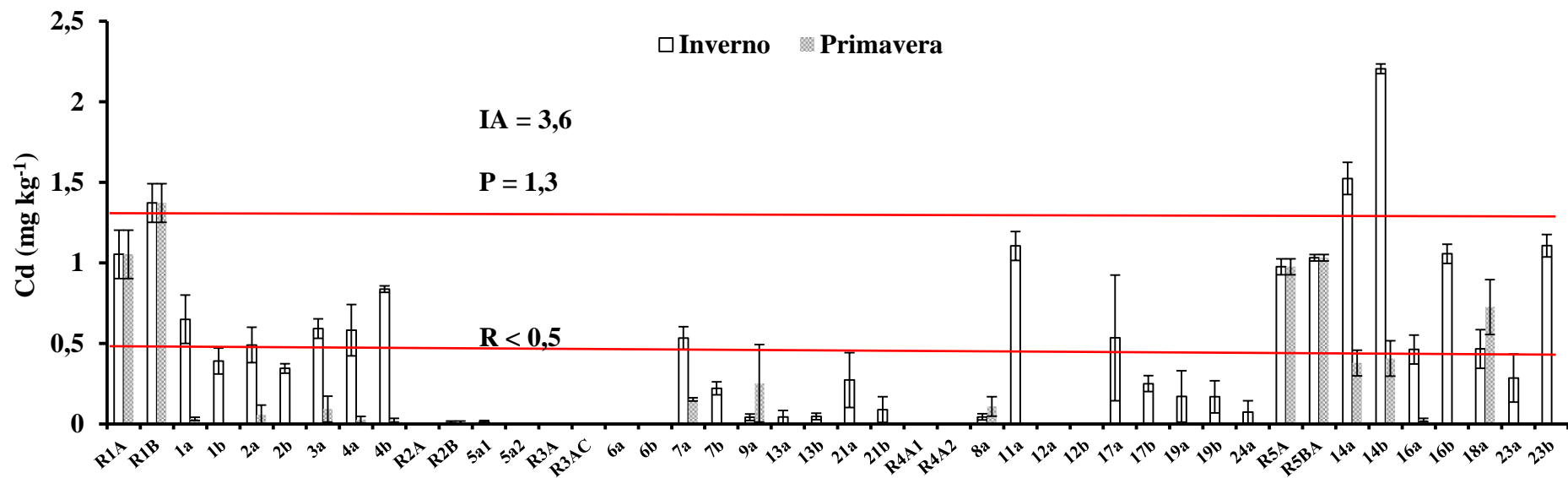
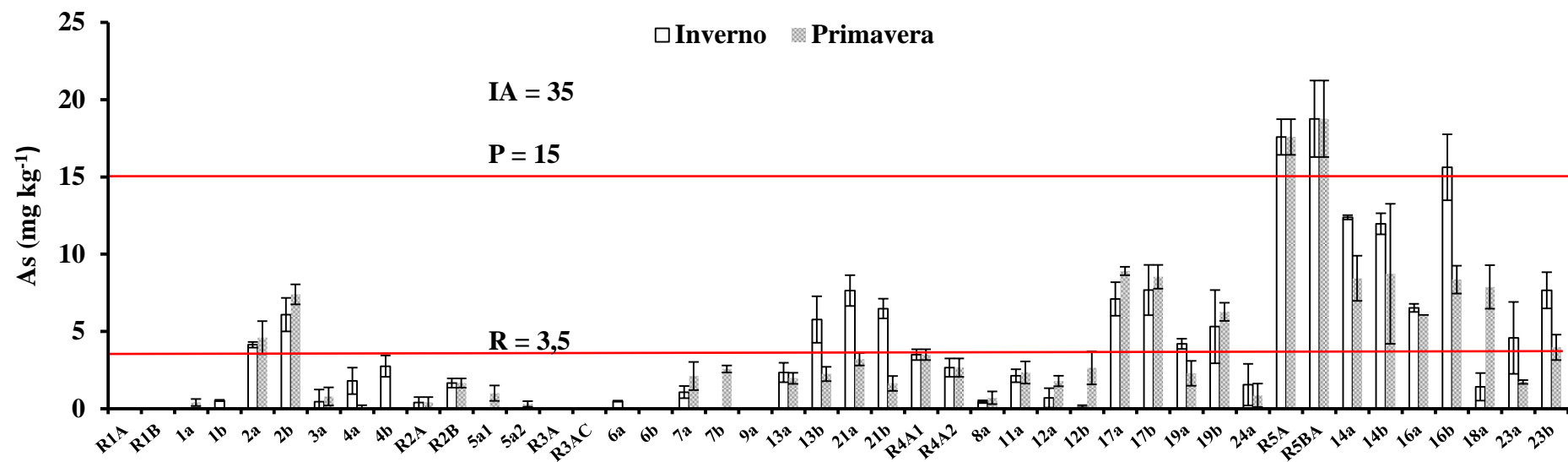
Um dos metais que mais se destacou neste estudo foi o Sb, considerado como poluente emergente e potencialmente tóxico (Fujiwara et al., 2011b), cuja concentração em 68% das amostras (0 a 20 e 20 a 40 cm) (Figura 10) ao longo da rodovia foi maior que o valor de referência de qualidade para solo ( $< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Cetesb, 2014). Os valores de Sb em solos não contaminados no mundo estão entre  $0,25$  e  $1,04 \text{ mg kg}^{-1}$  com uma concentração média de  $0,67 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 2010).

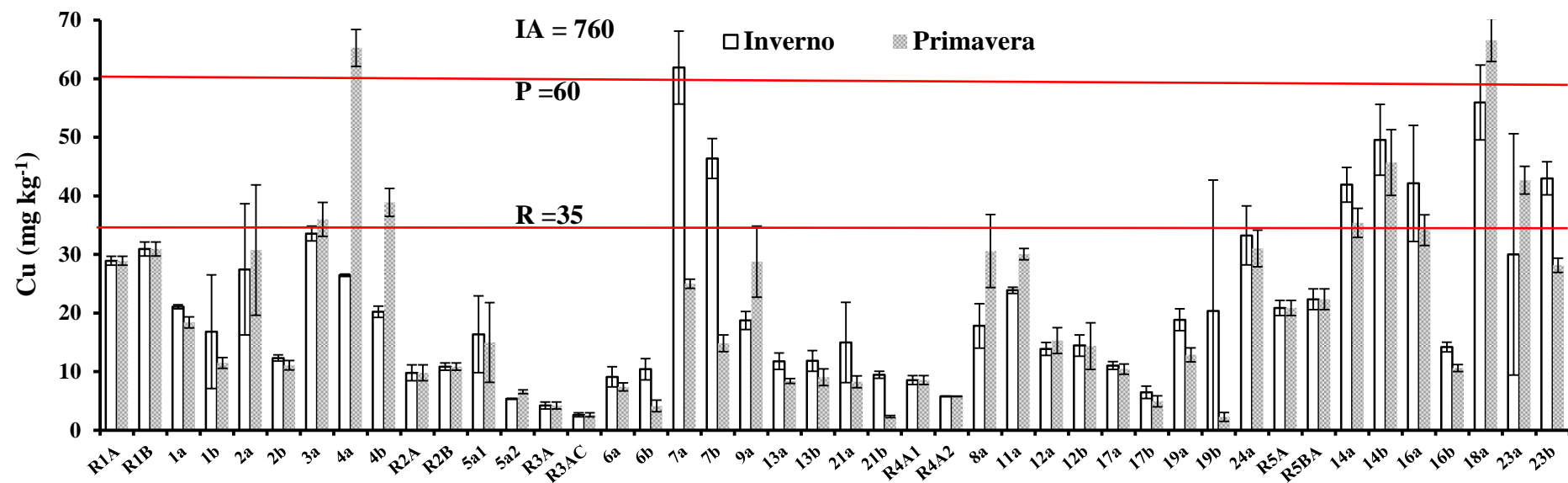
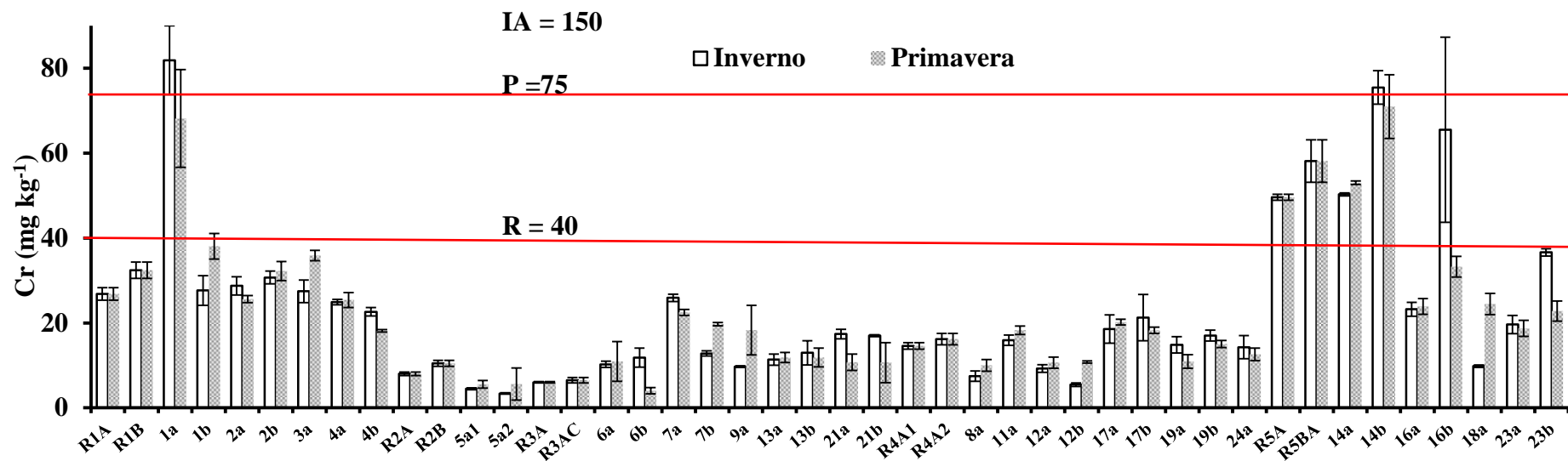
O teor de Sb no ponto 14b se igualou ao valor de intervenção agrícola ( $IA = 5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 10). Essa amostra de solo foi tomada no canteiro de entrada de um posto de combustíveis com movimento intenso de veículos, onde a aceleração e desaceleração dos veículos são repetidas muitas vezes, o que contribui para o incremento deste elemento (Ozaki et al., 2004; Carreo et al., 2013). Os teores altos de Sb de outras amostras podem ser destacadas em relação aos teores do elemento nas respectivas amostras de referências: R3A (referência 3, horizonte A) versus 7a (horizonte A, praça de pedágio), 13a (horizonte A, posto de combustível) e 21a (horizonte A, próxima a agricultura - solo hidromórfico) na coleta de inverno.

O Sb foi o único metal relacionado ao tráfego encontrado por Carrero et al., (2013) em amostras de solo próximo a uma estrada em Sopelana, na Grécia, em local de frenagem obrigatória dos veículos. Estes autores enfatizaram que o Sb passou recentemente a fazer parte da composição de pastilhas de freio. O composto  $Sb_2S_3$  serve como lubrificante para reduzir as vibrações e para melhorar a estabilidade de atrito do sistema de frenagem. Além do sistema de freios, o Sb está presente em várias partes dos veículos, como ligas para motores e rolamentos (Uexküll et al., 2005). Um estudo realizado por Cal-Prieto et al. (2001), na cidade de La Coruña, na Espanha, encontrou teores de Sb nos solos em locais com elevada densidade de tráfego ( $0,29\text{-}8,81 \text{ mg kg}^{-1}$ ) similares às do presente estudo (Figura 10).

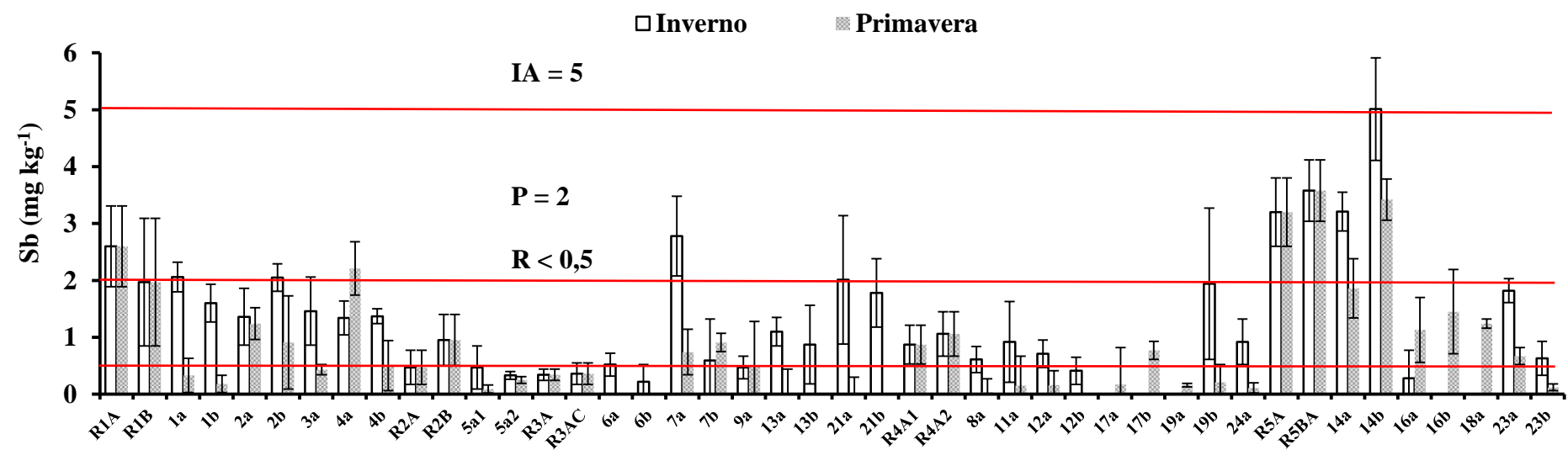
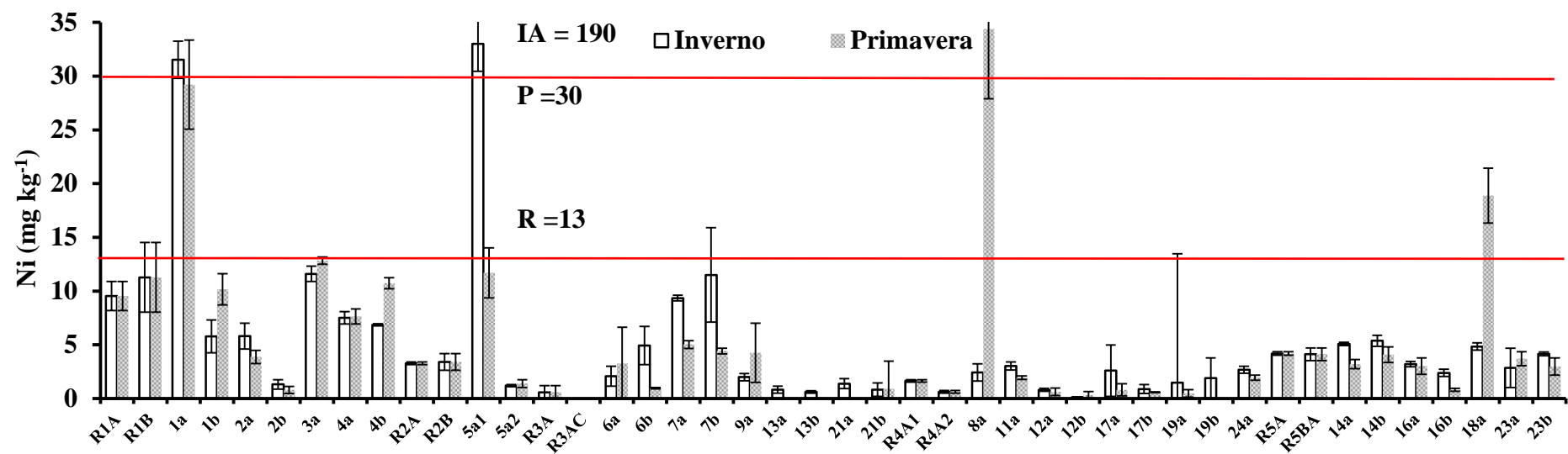
A contaminação dos solos por Sb ocorre principalmente por deposição atmosférica e as maiores concentrações estão em locais próximos a atividades de mineração de Cu e Au, fábricas de reciclagem de baterias automotivas, solos de beira de estrada e poeira das rodovias (Pierart et al., 2015). Até o momento, há poucos dados sobre o comportamento biogeoquímico do Sb em sistemas solo-planta e sua especiação química. Sabe-se, porém, que o Sb pode ser facilmente absorvido pelas raízes das plantas e também que sua mobilidade é reduzida no solo pela interação com óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, argilominerais e ácidos húmicos do solo. Este elemento geralmente ocorre na valência +3 (a mais tóxica) e ocasionalmente na valência +5 nos solos (Kabata-Pendias, 2010; Pierart et al., 2015).

O Sb assim como todos os seus compostos, é altamente tóxico e não tem papel biológico conhecido. Quando em excesso, provoca efeitos deletérios à saúde humana desde uma diarreia e vômitos, danos severos ao fígado, ao estômago, transtornos cardiorrespiratórios com possibilidades de carcinogenicidade em humanos (ATSDR, 2016).









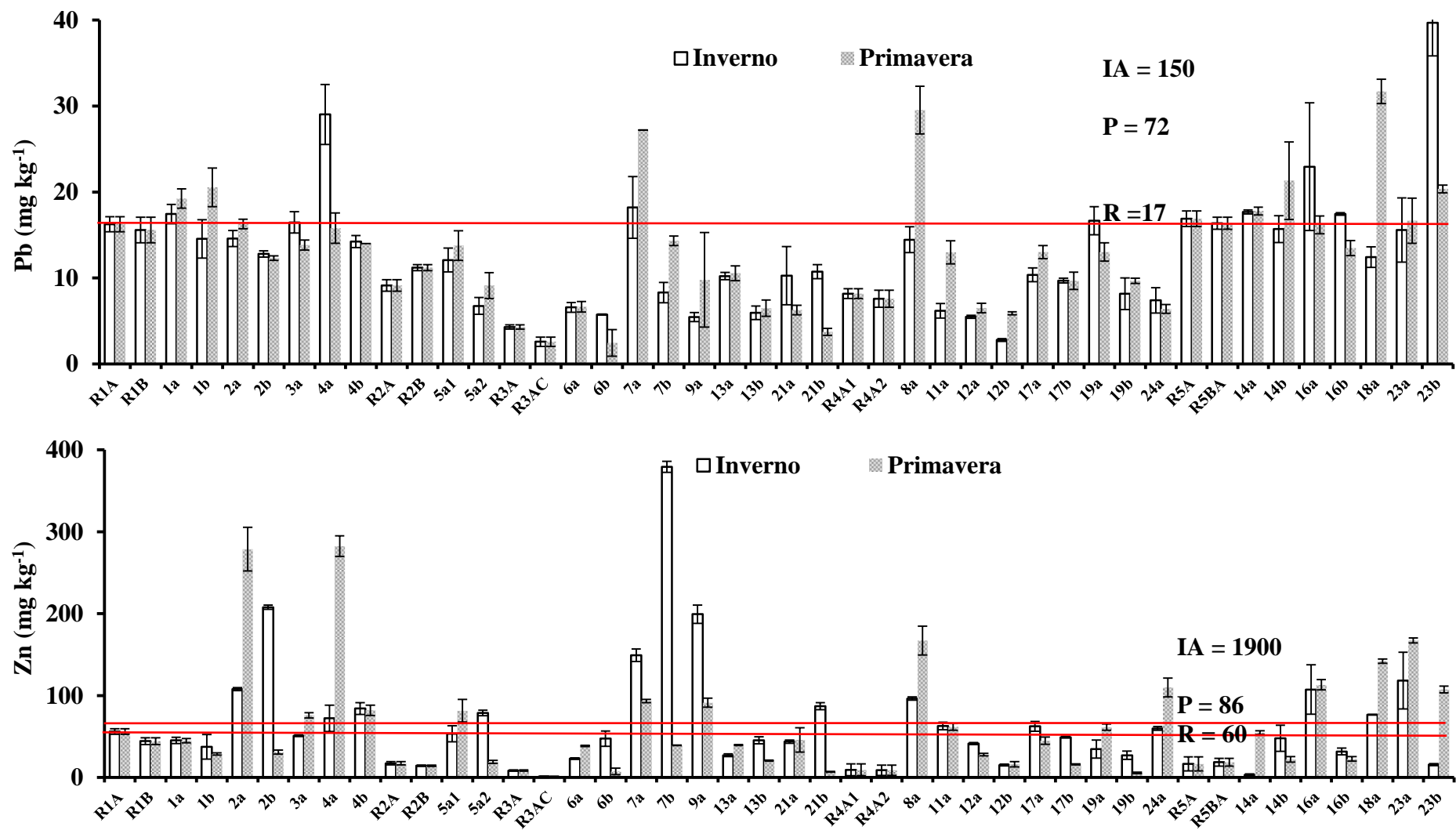


Figura 10. Variação sazonal das concentrações de metais nas amostras de solos. As linhas vermelhas indicam os valores de Referência de qualidade (R), Prevenção (P) e Intervenção Agrícola (IA) em mg kg<sup>-1</sup> (CETESB, 2014).

Os metais se concentraram na camada mais superficial dos solos (0-10 cm). Nos pontos de coleta em profundidade, 77 % das determinações das amostras de inverno e 89 % das determinações das amostras de primavera os teores de metais na camada de 0 a 10 cm foram superiores aos teores na camada de 20 a 40 cm (Figura 10). As duas fontes principais de aporte de metais (*runoff* rodoviário e deposição atmosférica) ao longo da rodovia contribuíram para o acúmulo desses poluentes na superfície dos solos como constatado por outros autores (Kluge et al., 2014; Werkenthin et al., 2014).

Era esperado que todas as amostras que representam os solos de referência sob mata nativa, mais afastados da rodovia, tivessem menores teores de metais do que os solos próximos às rodovias. No entanto, foi observado que, em alguns casos, os solos de referência apresentaram maiores concentrações destes elementos em relação aos solos de beira de estrada, como por exemplo, no ponto 1a para os elementos Cd, Cu, Sb e Zn em relação a R1A; nos pontos 14a, 16a e 23a para o elemento As em relação a R5A; nos pontos 5a1 e 5a2 para o elemento Cr em relação a R2A (Figura 10). Esse comportamento reforça a grande heterogeneidade dos ambientes e as formas e intensidades de contaminações ao longo das rodovias, como exemplo, o efeito de diluição dos metais nos solos próximos a rodovia devido à sua textura mais grosseira em relação aos solos de referência (R) (Figura 2). Por outro lado, em relação aos teores das amostras de referências, é evidente a contaminação de vários pontos próximos à rodovia, conforme já discutido para o Sb (Figura 10): i) Considerando o metal As - R1 versus amostras 2a e 2b (parada de veículos e proximidade aos escapamentos), R3 versus amostras 13a e 13b (posto de combustível), 21a e 21b (próximo a agricultura - solo hidromórfico), R4 versus amostras 17a e 17b (próximo a agricultura); ii) Considerando o metal Cr - R1 versus amostras 1a e 1b (saída de Curitiba), R3 versus todas as amostras do domínio do Arenito Furnas; iii) Considerando o metal Cu - R1 versus 4a e 4b (área de várzea), R3 versus todas as amostras do domínio do Arenito Furnas, com destaque para as amostras 7a e 7b (praça de pedágio), R4 versus todas as amostras do domínio do Arenito Campo do Tenente, R5 versus todas as amostras do domínio do Folhelho Ponta Grossa, com exceção da amostra 16b; iv) Considerando o metal Ni - R1 versus 1a e 1b (saída de Curitiba), R2 versus 5a1 (terço inferior de talude), R3 versus 7a e 7b (praça de pedágio), R4 versus 8a (posto policial), R5 versus 18a (posto policial); v) Considerando o metal Pb - R1 versus 4a (área de várzea), R3 versus 7a (praça de pedágio), R4 versus 8a (posto policial), R5 versus 18a (posto policial). Como conclusão de todas essas comparações em relação às amostras de referência, os ambientes próximos à rodovia que estão mais contaminados com metais são: i)

Considerando o metal As - parada de veículos e proximidade à áreas agrícolas; ii) Considerando o metal Sb - parada de veículos e proximidade à áreas agrícolas; iii) Considerando o metal Cr - área urbana, parada de veículos e captação de água da pista; iv) Considerando o metal Ni - área urbana, parada de veículos e veículos em deterioração (posto policial); v) Considerando o metal Zn - área urbana, parada de veículos e veículos em deterioração (posto policial); vi) Considerando o metal Pb - captação de água da pista, parada de veículos e veículos em deterioração (posto policial); ; vii) Cu - captação de água da pista e parada de veículos.

Como medidas mitigadoras deve-se evitar lentidão no fluxo de veículos, optar pela passagem automática nas praças de pedágio e remoção imediata das sucatas de veículos dos postos policiais. As outras fontes de contaminação (áreas urbanas e agrícolas e captação de água da pista) são mais difíceis de serem controladas. Em relação às amostras de referências, os horizontes subsuperficiais dos solos de folhelho apresentaram os maiores teores de As, Cr, Pb e Sb, que reflete a maior riqueza dessa litologia em metais (Mineropar, 2005). Os horizontes subsuperficiais dos solos de granito apresentaram os maiores teores de Cr, Ni e Zn e de forma generalizada, os solos de referência de rochas sedimentares grosseiras (arenitos) apresentaram os menores teores de metais.

De modo geral, a análise de correlação entre os metais analisados e os atributos químicos dos solos e o teor de argila (Tabelas 6 e 7), reflete a contaminação pontual e a heterogeneidade de vários fatores ao longo das rodovias, como geologia, relevo, clima, ambiente de deposição de sedimentos entre outros.

Tabela 6. Coeficientes de correlação de Pearson entre os metais, atributos químicos e teor de argila dos solos próximos à rodovia no inverno.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn	pH	COT
As	1									
Cd	0.619*									
Cr	0.565*	0.768*								
Cu	0.0883	0.515*	0.288							
Ni	-0.274	0.0117	0.173	0.0972						
Pb	0.323	0.489*	0.462*	0.466*	0.136					
Sb	0.316	0.602*	0.573*	0.395*	0.0552	0.181				
Zn	-0.235	-0.16	-0.156	0.277	0.0332	-0.104	-0.0272			
pH	-0.168	0.325	0.296	0.486*	0.511*	0.33	-0.0044	0.0466		
COT	-0.106	-0.053	-0.176	0.432*	-0.0236	0.231	-0.0267	0.275	0.0479	
Argila	0.667*	0.632*	0.614*	0.15	-0.0012	0.314	0.377*	-0.0738	0.0884	-0.151

Valores com \* indicam correlação significativa ao nível de 5%; COT – carbono orgânico total.

Tabela 7. Coeficientes de correlação de Pearson entre os metais, atributos químicos e teor de argila dos solos próximos à rodovia na primavera.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn	pH	COT
As	1									
Cd	0.385*									
Cr	0.183	0.358*								
Cu	0.0601	0.621*	0.34*							
Ni	-0.249	0.308	0.712*	0.38*						
Pb	0.221	0.585*	0.653*	0.615*	0.65*					
Sb	0.516*	0.544*	0.417*	0.598*	0.00282	0.412*				
Zn	-0.138	0.174	0.188	0.715*	0.328	0.457*	0.301			
pH	-0.0211	0.136	0.11	0.155	0.254	0.232	0.217	0.0758		
COT	-0.171	0.136	0.149	0.545*	0.28	0.414*	0.0249	0.75*	-0.082	
Argila	0.615*	0.188	0.4*	0.186	-0.0946	0.179	0.718*	-0.0095	0.251	-0.118

Valores com \* indicam correlação significante ao nível de 5%; COT – carbono orgânico total.

A correlação positiva entre o teor de argila das amostras de solos e metais como As, Cd, Cr e Sb indica que a argila influenciou diretamente na retenção destes metais nos solos. A correlação positiva do Cu e do Ni com o pH no inverno, indica que o pH influenciou a distribuição destes metais nos solos. O pH do solo é o fator mais importante na distribuição de níquel na fase sólida e solução do solo (Alloway, 2013). Quando o valor de pH do solo for igual ou superior a 6,0, prevalecem as formas insolúveis de níquel. Em condições aeróbias e pH inferiores a 9 o níquel se complexa com hidróxidos, carbonatos, sulfatos e ligantes orgânicos e, em ambientes reduzidos forma sulfitos insolúveis (Alloway, 2013). O pH influi na tendência do Cu em formar complexos com ácidos húmicos, que proporcionam um tamponamento do íon metálico formando complexos estáveis com esses ácidos, principalmente por causa de seu alto teor em grupos funcionais com oxigênio, como os carboxílicos e fenólicos. Com os ácidos fúlvicos o Cu forma complexos solúveis no solo. O pH também influi nos processos de adsorção do Cu por óxidos de ferro, alumínio e manganês, como acontece com o zinco, e esta adsorção aumenta com o aumento do pH (Alloway, 2013).

Houve correlação positiva entre o carbono orgânico total do solo (COT) e o Cu no inverno e entre o COT e o Cu, Pb, e Zn na primavera (Tabela 6 e 7). O COT é outro parâmetro de extrema importância no estudo da mobilidade e biodisponibilidade de metais no solo. De modo geral, o Cu e o Pb tem maior afinidade pela matéria orgânica do solo que o Zn (Alloway, 2013).

As correlações positivas entre os metais As – Cd, Pb – Cu, Cr – Cd, Cd – Sb, Cd – Pb, Cr – Pb, Cr – Sb e Sb – Cu (Tabelas 6 e 7) para as amostras de inverno e primavera indicam que estes metais foram influenciados por um fator similar e derivam de uma mesma fonte. O

Zn correlacionou-se positivamente com o Cu e o Pb somente nas amostras de primavera (Tabela 7). Outros autores encontraram correlações similares à deste estudo nos solos em meio urbano na China que atribuíram às atividades do tráfego rodoviário (Wei & Yang, 2010; Chen et al., 2012).

#### 1.3.2.1 Índice de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) de metais para solos

Existem diferentes métodos para estimar o nível de contaminação por metais de um solo. O método  $I_{geo}$  passou a ser amplamente utilizado para suporte na avaliação da qualidade do solo e extensão da contaminação ambiental por metais em sedimentos de rios, solo e em outros tipos de sedimentos como os de rodovias (Carrero et al., 2013; Zhao & Li, 2013; Wei et al., 2015). Para o cálculo do  $I_{geo}$  considerou-se os teores de fundo geoquímico dos metais (solos de referência – R, no presente estudo) (Tabelas 8 e 9). Desta forma, o índice  $I_{geo}$  apontou para outro aspecto na avaliação da contaminação dos solos próximos à rodovia que os Valores Orientadores da CETESB não consideraram. Como exemplo, para o As não houve contaminação dos solos considerando tais valores (Figura 10), porém houve forte contaminação por As de acordo com o  $I_{geo}$  (Figuras 11 e 12). De modo geral, nos solos ao longo das rodovias, quase todas as classes  $I_{geo}$  para os metais foram  $> 0$  indicando que os solos foram contaminados por fontes antropogênicas.

Os níveis de contaminação variaram de 0 (não contaminado) a 6 (extremamente contaminado). O único local não contaminado ( $I_{geo} \leq 0$ ) por metais foi o 3a (local de mananciais) (Figuras 11 e 12). Considerando a totalidade dos solos ao longo das rodovias, a ordem decrescente de contaminação por metais para o inverno e primavera, respectivamente, foi:  $Zn > As > Cu > Ni > Pb = Sb > Cr > Cd$  e  $Zn > Cu > As > Ni > Pb > Cr > Sb > Cd$ .

Os locais mais contaminados considerando maior diversidade de metais no inverno foram: pedágio – parada de veículos (6 e 7), posto de combustível – parada de veículos (13a e 13b), agricultura (21); e na primavera: pedágio (7); posto policial – sucata de veículos (8); mananciais – captação de água da pista (9); posto de combustível – parada de veículos (13) (Figuras 11 e 12).

A contaminação por Zn foi a mais expressiva ao longo de toda a rodovia (Figuras 11 e 12). Elementos como Ba, Ca, Mg, Cr, Ni, Cu, Sb, Mo, Pb e Zn estão presentes na composição de aditivos dos óleos lubrificantes de motores veiculares, sendo o Zn encontrado em maior concentração ( $1231 \pm 30 \mu g g^{-1}$ ) (Silveira, 2010).

Tabela 8. Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ) para os metais analisados nas amostras de solos próximos à rodovia no inverno.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
1a	0,000	-1,281	<b>1,024</b>	-1,041	<b>1,140</b>	-0,484	-0,917	-0,893
1b	<b>4,580</b>	-2,394	-0,814	-1,464	-1,548	-0,684	-0,885	-0,828
2a	<b>2,051</b>	-1,687	-0,487	-0,660	-1,299	-0,743	-1,512	<b>0,358</b>
2b	<b>8,091</b>	-2,575	-0,663	-1,911	-3,679	-0,868	-0,529	<b>1,644</b>
3a	-1,138	-1,414	-0,553	-0,370	-0,303	-0,566	-1,412	-0,723
4a	<b>0,851</b>	-1,440	-0,694	-0,714	-0,931	<b>0,251</b>	-1,541	-0,222
4b	<b>6,945</b>	-1,298	-1,103	-1,198	-1,301	-0,714	-1,112	<b>0,340</b>
5i	0,000	-6,229	-1,425	<b>0,156</b>	<b>3,450</b>	-0,181	-0,597	<b>1,041</b>
5s	0,000	0,000	-1,837	-1,455	-2,038	-1,023	-1,083	<b>1,600</b>
6a	-1,289	0,000	<b>0,186</b>	<b>0,523</b>	<b>1,296</b>	<b>0,029</b>	<b>0,033</b>	<b>0,857</b>
6b	0,000	0,000	<b>0,273</b>	<b>1,396</b>	<b>2,302</b>	<b>0,566</b>	-1,329	<b>4,669</b>
7a	<b>0,096</b>	-0,905	<b>1,524</b>	<b>3,286</b>	<b>3,474</b>	<b>1,499</b>	<b>2,462</b>	<b>3,555</b>
7b	0,000	-2,172	<b>0,388</b>	<b>3,551</b>	<b>3,524</b>	<b>1,099</b>	<b>0,122</b>	<b>7,669</b>
8a	-3,534	-4,470	-1,552	0,473	-0,027	<b>0,235</b>	-1,103	<b>2,780</b>
9a	0,000	-4,550	<b>0,110</b>	<b>1,562</b>	<b>1,243</b>	-0,242	-0,112	<b>3,974</b>
11a	-1,290	0,145	-0,454	<b>0,894</b>	<b>0,302</b>	-0,991	-0,504	<b>2,160</b>
12a	-2,927	0,000	-1,236	<b>0,110</b>	-1,596	-1,163	-0,876	<b>1,563</b>
12b	-5,441	0,000	-2,156	<b>0,731</b>	-3,070	-2,029	-1,942	<b>0,190</b>
13a	<b>1,232</b>	-4,485	<b>0,332</b>	<b>0,893</b>	-0,033	<b>0,665</b>	<b>1,129</b>	<b>1,095</b>
13b	<b>2,529</b>	-4,400	<b>0,408</b>	<b>1,580</b>	-0,722	<b>0,618</b>	<b>0,682</b>	<b>4,609</b>
14a	-1,089	<b>0,058</b>	-0,565	<b>0,420</b>	-0,309	-0,518	-0,581	-3,022
14b	-1,233	<b>0,510</b>	-0,208	<b>0,564</b>	-0,201	-0,645	-0,099	<b>0,776</b>
16a	-2,012	-1,660	-1,680	<b>0,428</b>	-0,974	-0,143	-4,090	<b>2,110</b>
16b	-0,849	-0,551	-0,413	-1,238	-1,373	-0,492	0,000	<b>0,414</b>
17a	<b>0,441</b>	-0,901	-0,235	-0,218	<b>0,076</b>	-0,244	0,000	<b>2,153</b>
17b	<b>0,943</b>	-1,992	-0,192	-0,427	-0,088	-0,231	0,000	<b>1,883</b>
18a	-4,225	-1,650	-2,923	<b>0,837</b>	-0,375	-1,027	0,000	<b>1,626</b>
19a	-0,317	-2,540	-0,560	<b>0,553</b>	-0,735	<b>0,442</b>	0,000	<b>1,302</b>
19b	<b>0,412</b>	-2,559	-0,513	<b>1,226</b>	<b>1,009</b>	-0,476	<b>0,290</b>	<b>1,026</b>
21a	<b>2,936</b>	-1,869	<b>0,949</b>	<b>1,239</b>	<b>0,712</b>	<b>0,672</b>	<b>1,991</b>	<b>1,787</b>
21b	<b>2,696</b>	-3,474	<b>0,798</b>	<b>1,265</b>	-0,280	<b>1,469</b>	<b>1,719</b>	<b>5,545</b>
23a	-2,525	-2,356	-1,923	-0,061	-1,137	-0,700	-1,394	<b>2,250</b>
23b	-1,877	-0,484	-1,252	<b>0,359</b>	-0,575	<b>0,693</b>	-3,090	-0,832
24a	-1,749	-3,745	-0,613	<b>1,372</b>	0,122	-0,730	-0,506	<b>2,092</b>

Os valores em negrito indicam classes  $I_{geo} \geq 1$ .

Tabela 9. Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ) para os metais analisados nas amostras de solos próximos a rodovia na primavera.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
1a	-1,322	-5,610	<b>0,760</b>	-1,237	<b>1,030</b>	-0,342	-3,568	-0,903
1b	0,000	0,000	-0,353	-2,017	-0,736	-0,186	-4,026	-1,212
2a	<b>2,203</b>	-4,783	-0,653	-0,496	-1,887	-0,583	-1,651	<b>1,727</b>
2b	<b>8,373</b>	0,000	-0,593	-2,063	-4,424	-0,924	-1,698	-1,104
3a	-0,349	-4,089	-0,166	-0,269	-0,157	-0,818	-3,195	-0,150
4a	0,000	-5,809	-0,665	0,589	-0,907	-0,627	-0,816	<b>1,746</b>
4b	0,000	-6,466	-1,423	-0,256	-0,658	-0,739	-2,571	<b>0,304</b>
5i	<b>0,735</b>	0,000	-1,122	<b>0,027</b>	<b>1,254</b>	<b>0,006</b>	-3,007	<b>1,649</b>
5s	-1,002	0,000	-1,103	-1,158	-1,816	-0,587	-1,505	-0,457
6a	0,000	0,000	<b>0,277</b>	<b>0,219</b>	<b>1,955</b>	<b>0,047</b>	0,000	<b>1,603</b>
6b	0,000	0,000	-1,284	<b>0,069</b>	-0,047	-0,661	0,000	<b>1,988</b>
7a	<b>1,082</b>	-2,712	<b>1,200</b>	<b>1,978</b>	<b>2,578</b>	<b>2,078</b>	0,543	<b>2,880</b>
7b	<b>1,360</b>	0,000	<b>1,010</b>	<b>1,909</b>	<b>2,143</b>	<b>1,886</b>	0,756	<b>4,400</b>
8a	-2,902	-3,184	<b>2,211</b>	<b>1,250</b>	<b>3,805</b>	<b>1,266</b>	-4,953	<b>3,574</b>
9a	0,000	-1,982	-0,257	<b>2,181</b>	<b>2,337</b>	<b>0,602</b>	<b>0,008</b>	<b>2,849</b>
11a	-1,164	0,000	-0,258	<b>1,226</b>	-0,348	<b>0,082</b>	-3,107	<b>2,140</b>
12a	-1,544	0,000	-1,038	<b>0,253</b>	-1,995	-0,917	-3,013	<b>0,991</b>
12b	-0,599	0,000	-1,171	<b>0,723</b>	-1,606	-0,948	0,000	<b>0,278</b>
13a	<b>0,976</b>	0,000	-1,039	<b>0,405</b>	0,000	<b>0,711</b>	-4,692	<b>1,641</b>
13b	<b>1,171</b>	0,000	<b>0,277</b>	<b>1,194</b>	0,000	<b>0,742</b>	0,000	<b>3,466</b>
14a	-1,644	-1,949	-0,489	<b>0,176</b>	-0,969	-0,510	-1,366	<b>1,141</b>
14b	-1,689	-1,928	-0,297	<b>0,447</b>	-0,602	-0,203	-0,651	-0,335
16a	-2,119	-5,786	-1,640	<b>0,125</b>	-1,057	-0,646	-2,080	<b>2,186</b>
16b	-1,751	0,000	-1,390	-1,660	-2,952	-0,864	-1,891	-0,304
17a	<b>0,768</b>	0,000	-0,116	-0,299	-1,605	<b>0,085</b>	-2,969	<b>1,679</b>
17b	<b>1,097</b>	0,000	-0,412	-0,812	-0,683	-0,236	-1,044	<b>0,260</b>
18a	-1,742	-1,011	-1,606	<b>1,088</b>	<b>1,588</b>	<b>0,324</b>	-1,952	<b>2,514</b>
19a	-1,193	0,000	-1,000	<b>0,004</b>	-2,403	<b>0,086</b>	-3,043	<b>2,130</b>
19b	<b>0,651</b>	0,000	-0,694	-1,932	0,000	-0,236	-2,934	-1,280
21a	<b>1,679</b>	0,000	-2,794	<b>0,380</b>	0,000	-0,040	-3,904	<b>1,854</b>
21b	<b>0,716</b>	0,000	<b>0,121</b>	-0,752	-0,141	-0,059	0,000	<b>1,882</b>
23a	-3,929	0,000	-1,992	<b>0,446</b>	-0,764	-0,605	-2,844	<b>2,750</b>
23b	-2,827	0,000	-1,936	-0,253	-1,052	-0,269	0,000	<b>1,943</b>
24a	-2,609	0,000	-0,795	<b>1,272</b>	-0,341	-0,940	-3,533	<b>2,969</b>

Os valores em negrito indicam classes  $I_{geo} \geq 1$ .

A fixação de Zn nos solos é relativamente lenta e controlada pelo pH que é um dos fatores que mais influi em sua mobilidade e retenção nos solos. O Zn torna-se mais solúvel, mais móvel e cada vez mais disponível em valores de pH baixo, especialmente abaixo de pH



5. Com o aumento do pH do solo, aumenta a quantidade de sítios negativos nas argilas o que favorece a retenção de Zn. Portanto, as principais barreiras geoquímicas deste elemento são o pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn e pela matéria orgânica (Kabata-Pendias, 2010).

De acordo com o  $I_{geo}$  e contrariamente aos valores orientadores da CETESB, o As destacou-se por forte contaminação (classes  $I_{geo}$  3, 4, 5, 6 – Figuras 11 e 12) em 1b, 2a, 2b, 4b, 13b, 21a e 21b no inverno e em 2a, 2b, 7a, 7b, 13b, 17 e 21a na primavera. A fonte antropogênica mais provável de As às margens de rodovias é o tráfego de veículos (Luilo et al., 2014). Além do tráfego de veículos, no ponto 21 pode ter havido influência de atividade agrícola (Figura 1). A aplicação de agrotóxicos em áreas agrícolas aumenta os teores de As nos solos (WHO, 2000).

O As é um elemento amplamente distribuído na natureza cuja toxicidade depende das diferentes formas químicas e de seus estados de oxidação (-3, 0, +3, +5). Dependendo das condições de pH e do potencial redox (Eh), o  $As^{+5}$  e  $As^{+3}$  são as formas mais comuns presentes nos solos, sendo  $As^{+3}$  o mais tóxico e mais móvel no solo (Kabata-Pendias, 2010). Tanto o  $As^{+3}$  como o  $As^{+5}$  podem formar complexos de esfera interna através da troca de ligantes com grupos funcionais de superfície  $-OH$  e  $-OH_2^+$  dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al e argilas com carga dependente de pH, sendo que o  $As^{+5}$  é mais fortemente adsorvido e torna-se relativamente imobilizado. No entanto, o As pode ser liberado mediante hidrólise com a redução do potencial do solo (Wang & Mulligan, 2006; Kabata-Pendias, 2010). Como o comportamento do As também é dependente do estado de oxidação do solo, isto afeta sua distribuição em profundidade, pois pode ser lixiviado da camada superficial com alto potencial redox (ambiente mais aerado) para uma camada subsuperficial (menos aerada) com baixo potencial redox. O  $As^{+5}$  é preferencialmente adsorvido a hidróxidos de Fe na faixa de pH 4 e 7, com adsorção ideal em pH 4, ao passo que de  $As^{+3}$  é preferencialmente adsorvido a hidróxidos de Fe na faixa de pH 7 e 10 com uma adsorção ideal em pH 7 (Wang & Mulligan, 2006).

O As inorgânico é carcinogênico, teratogênico (USEPA, 2016) e está em primeiro lugar na lista de substâncias perigosas prioritárias da *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 2016).

Os valores orientadores da CETESB não apontaram contaminação por Cu nos solos próximos às rodovias, porém de acordo com o  $I_{geo}$  houve contaminação principalmente no ponto 7 (pedágio) no inverno e ponto 9 (captação de água da pista) na primavera (Figuras 11 e

12). Os principais fatores que afetam a mobilidade do Cu no solo são a matéria orgânica e o pH. O cobre aparece no solo na forma complexada e os complexos orgânicos formados são relativamente mais abundantes que os inorgânicos. A associação do  $\text{Cu}^{2+}$  com o material orgânico é supostamente maior em solos ricos em matéria orgânica. Dependendo do pH do solo, o Cu pode ocorrer de várias formas:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{Cl}_2)^-$ ,  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{CuCO}_3^0$ ,  $\text{CuCl}^0$  sendo que em valores de pH abaixo de 8, as formas catiônicas de Cu prevalecem e  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  e  $\text{CuOH}^+$  são as mais comuns na solução do solo e acima deste valor de pH, prevalecem as formas aniônicas como  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  (Kabata-Pendias, 2010). O Cu é micronutriente essencial aos seres vivos, mas em grandes concentrações pode produzir efeitos nocivos à saúde humana (ATSDR, 2006).

A classificação  $I_{\text{geo}}$  apontou para forte contaminação por Ni no ponto 5i (terço inferior de talude) e no ponto 7 (pedágio) no inverno, e nos pontos 7 (pedágio), 8 (posto policial) e 9 (captação de água da pista) na primavera (Figuras 11 e 12). O Ni é micronutriente e está normalmente presente em tecidos humanos. Sob condições de exposição crônica pode provocar irritações na pele e olhos, dermatite, sinusite, rinite, perfurações no septo nasal e asma, como têm sido reportado em exposição ocupacional de trabalhadores de refinaria e siderúrgicas. Compostos de níquel são cancerígenos para os seres humanos (Grupo 1) e níquel metálico é possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B) (IARC, 1990).

A contaminação por Pb mostrou que mesmo após a sua erradicação como aditivo em combustíveis, o Pb continua sendo introduzido no ambiente pelo tráfego de veículos. O Pb pode compor várias partes dos veículos como baterias, rolamentos dos motores, pastilhas de freio, lonas de freio e óleo do motor (Winther & Slentø, 2010). O local mais contaminado por Pb foi o ponto 7a (pedágio) que passa da classe 2 no inverno (moderadamente contaminado) para a classe 3 na primavera (moderadamente a altamente contaminado) (Figuras 11 e 12). A maior contaminação por Pb na primavera pode estar relacionada com o clima mais seco e portanto pode ser atribuída à deposição do metal particulado presente nas emissões veiculares no ponto 7a (pedágio), que é o sentido em que caminhões vindos do interior do estado estão com sua carga máxima em direção ao Porto de Paranaguá.

Em vista de sua baixa mobilidade no perfil do solo e alta afinidade pela matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Al, o Pb acumula-se preferencialmente na camada superficial dos solos (Novais & Mello, 2007). Existem evidências de que a matéria orgânica do solo forma quelatos de baixa solubilidade com o Pb. Em valores altos de pH o Pb precipita-se como hidróxido, fosfato ou carbonato. O  $\text{Pb}^{+2}$  assemelha-se geoquimicamente aos

metais alcalinos terrosos e portanto pode permutar com metais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  e  $\text{Ba}^{+2}$  em sítios de troca na superfície dos colóides do solo (Kabata-Pendias, 2010). Não há provas conclusivas que o chumbo seja cancerígeno em humanos, mas sabe-se que pode prejudicar o sistema nervoso, rins e sistema reprodutivo em humanos (ATSDR, 2006).

De acordo com o  $I_{\text{geo}}$  a contaminação por Sb no inverno foi mais expressiva no ponto 7 (pedágio), ponto 13 (posto de combustível) e ponto 21 (próximo a agricultura) e na primavera no ponto 7 (pedágio) e no ponto 9 (local de captação de águas de escoamento da pista) (Figuras 11 e 12).

De acordo com o  $I_{\text{geo}}$  há contaminação por Cr no ponto 1a (captação de águas de escoamento da pista) e ponto 7a (pedágio) no inverno e nos pontos 7a e 7b (pedágio) e ponto 8 (posto policial) na primavera.

Não houve contaminação por Cd nos solos próximos à rodovia de acordo com o  $I_{\text{geo}}$ .

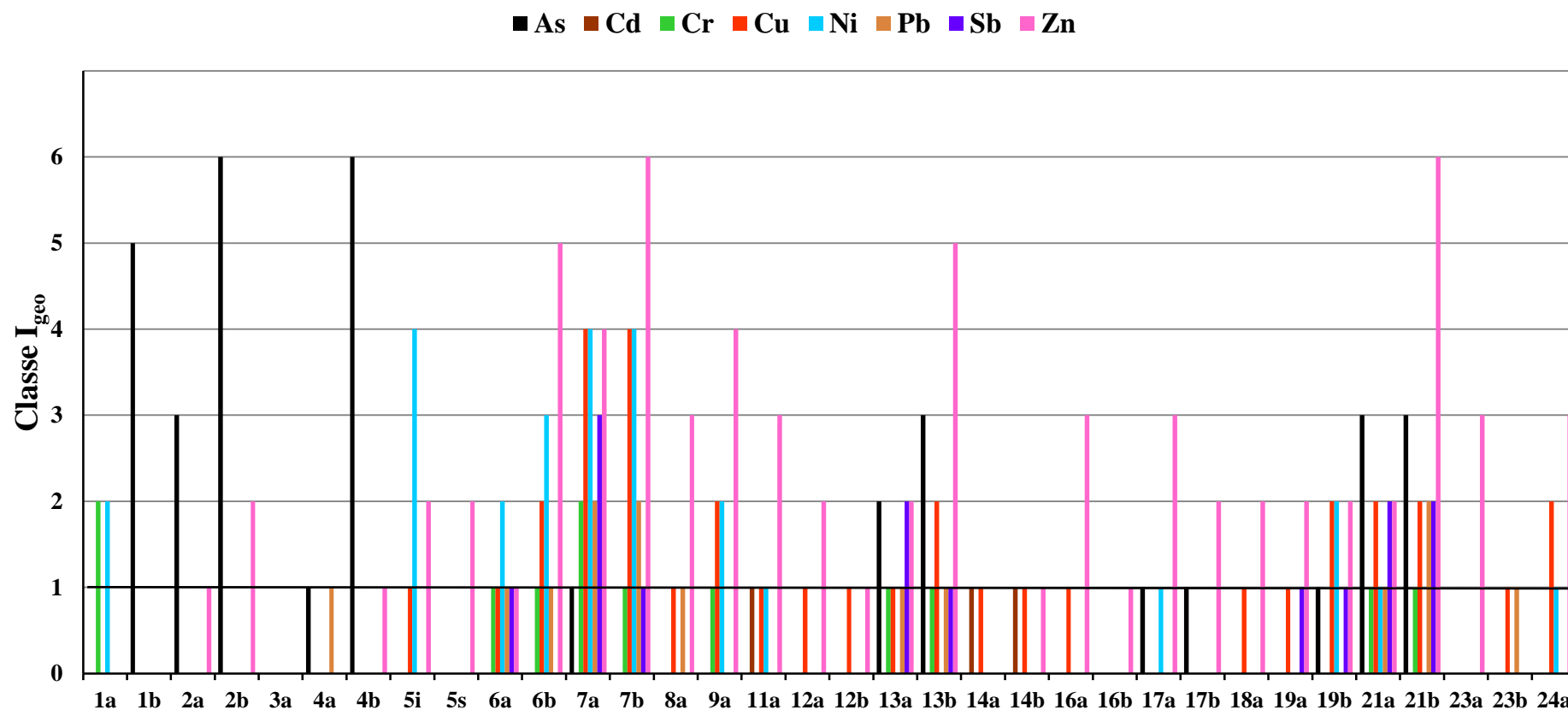


Figura 11. Gráfico das sete classes de contaminação dos solos próximos à rodovia no inverno pelo índice  $I_{geo}$ . Classe 0 ( $I_{geo} < \text{ou} = 0$ ) não contaminado; classe 1 ( $0 < I_{geo} \leq 1$ ) não contaminado a moderadamente contaminado; classe 2 ( $1 < I_{geo} \leq 2$ ) moderadamente contaminado; classe 3 ( $2 < I_{geo} \leq 3$ ) moderadamente a altamente contaminado; classe 4 ( $3 < I_{geo} \leq 4$ ) altamente contaminado; 5 ( $4 < I_{geo} \leq 5$ ) alto a extremamente contaminado e 6 ( $I_{geo} > 5$ ) extremamente contaminado.

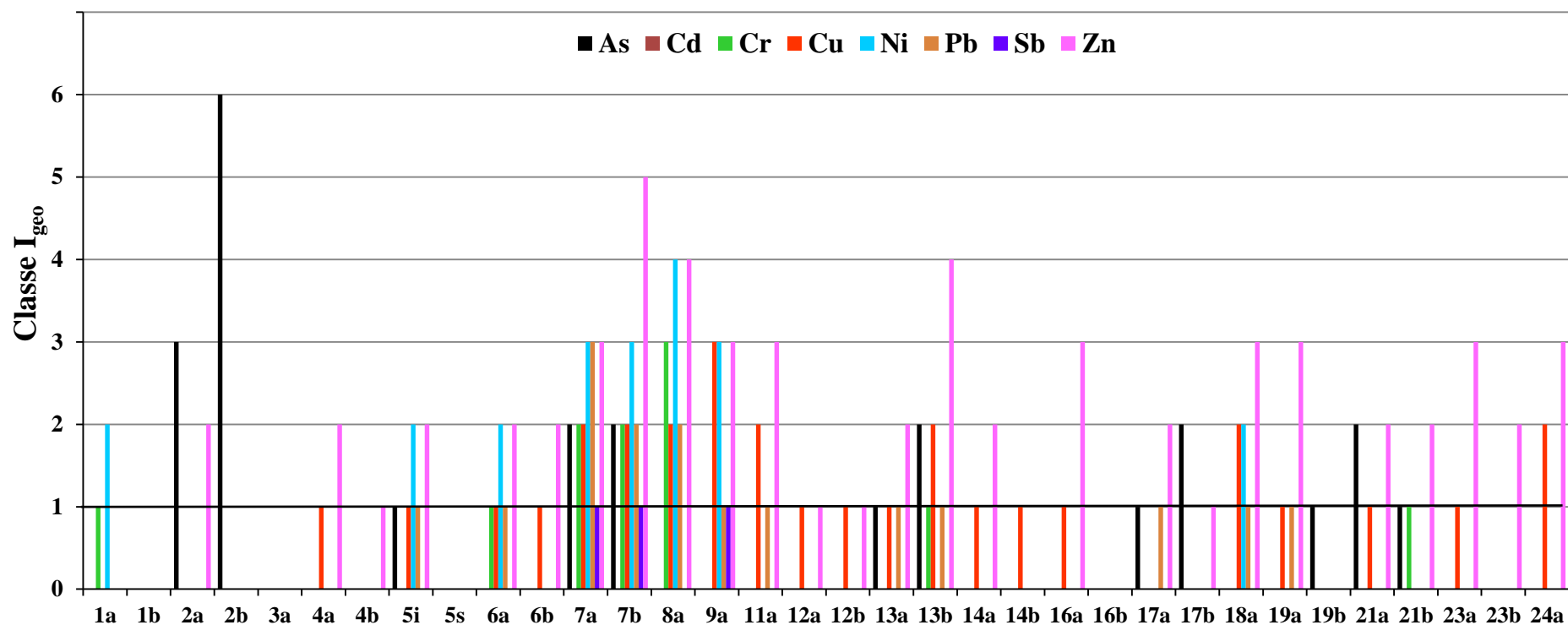


Figura 12. Gráfico das sete classes de contaminação dos solos próximos à rodovia na primavera pelo índice  $I_{geo}$ . Classe 0 ( $I_{geo} < \text{ou} = 0$ ) não contaminado; classe 1 ( $0 < I_{geo} \leq 1$ ) não contaminado a moderadamente contaminado; classe 2 ( $1 < I_{geo} \leq 2$ ) moderadamente contaminado; classe 3 ( $2 < I_{geo} \leq 3$ ) moderadamente a altamente contaminado; classe 4 ( $3 < I_{geo} \leq 4$ ) altamente contaminado; 5 ( $4 < I_{geo} \leq 5$ ) alto a extremamente contaminado e 6 ( $I_{geo} > 5$ ) extremamente contaminado.

### 1.3.2.2 Identificação das amostras com influência antrópica

Modelos de regressão foram construídos pelo método de Análise Discriminante via Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) para distinguir solos antropizados de solos não antropizados próximos à rodovia. O primeiro passo foi identificar as variáveis que melhor discriminam as classes de antropização (Ferreira, 2015): Classe 1 para solos não antropizados e Classe 2 para solos antropizados.

O melhor modelo de classificação desenvolvido apresentou as seguintes características: dados autoescalados para a matriz X, dados centrados na média para matriz Y, três variáveis latentes (3VLs) que explicam 53,88 % da variância dos dados da matriz X e 63,05 % da variância dos dados da matriz Y, o menor erro de previsão na etapa de validação cruzada *leave-one-out* (RMSECV, Figura 13) e, *threshold* (limite) 1,7069. Assim, amostras com dados de previsão menor de 1,7069 são classificadas como não antropizados, enquanto amostras com dados de previsão maior que 1,7069 são classificadas como antropizados. Para este modelo não foram identificadas amostras anômalas (*outliers*), já que nenhuma das amostras do conjunto de calibração está concomitantemente fora dos limites de resíduos studentizados ( $\pm 2,5$ ) e leverage ( $> 0,125$ ) (Figura 14).

Com relação à escolha do número de variáveis latentes (VLs) do modelo, é possível observar que com 2VLs o RMSECV ainda mantém-se elevado (Figura 13).

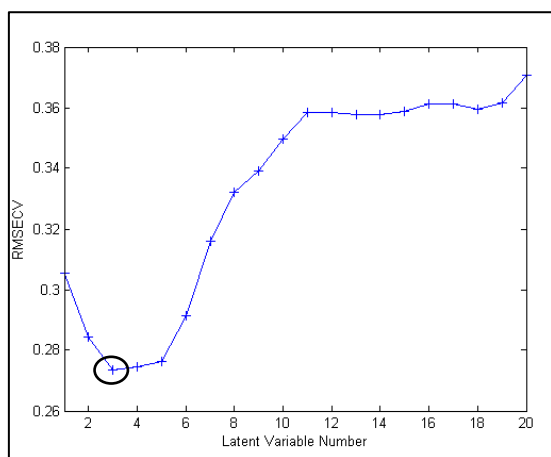


Figura 13. Evolução do valor RMSECV e variância capturada em função do número de VLs (no círculo o modelo escolhido com 3VL acumuladas).

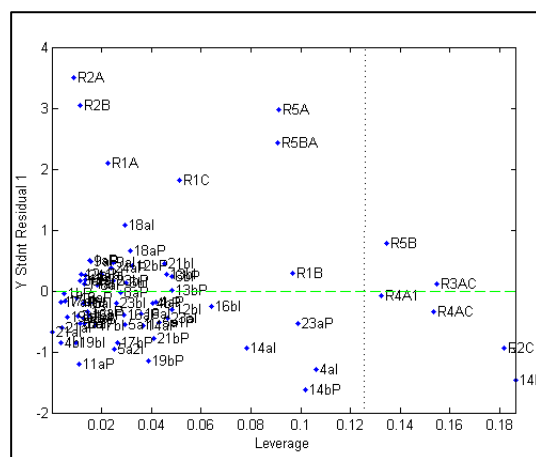


Figura 14. Resíduos studentizados x leverage (modelo desenvolvido com 3VLs)

Considerando-se as figuras de mérito sensibilidade e seletividade para os quatro modelos construídos, observou-se que o modelo escolhido (3VLs) teve maior seletividade e menor erro de classificação das amostras do conjunto de calibração e foi o modelo mais robusto (menor número de VLs) (Tabela 10).

Tabela 10. Sensibilidade, seletividade e erro de classificação (em %) para os quatro modelos PLS testados.

Número de variáveis latentes	2VLs	3VLs	4VLs	5VLs
Sensibilidade <sup>a</sup>	83,40	83,40	91,70	83,40
Seletividade <sup>b</sup>	93,40	96,70	93,40	96,70
Erro de classificação para o conjunto de calibração	8,3	5,5	8,3	5,5

a= (número de amostras classificadas corretamente da classe 1/numero de amostras da classe 1) x 100.

b = (número de amostras classificadas corretamente da classe 2/numero de amostras classe 2) x 100. Sendo classe 1 as amostras de solos de referência e classe 2 as amostras de solos próximos as rodovias.

O erro de classificação para o conjunto de calibração referiu-se à classificação equivocada das amostras de referência R2A e R2B classificadas como antropizadas, e as amostras do ponto 14b de inverno e primavera, como sendo de referência.

As demais amostras de referência tiveram classificação inferior a 1,7069, que foi o limite superior para enquadramento em amostra não antropizada. Esse comportamento valida a escolha das amostras de referência, onde se procurou, a campo, amostras não ou com um mínimo de antropização. Segundo Ferreira (2015), a análise de componentes principais (ACP) não consegue discriminar classes com habilidade. Fato que pode ser evidenciado observando-se as amostras de referência R5A e R5BA, que foram agrupadas pelos scores positivos da PC1 (Figuras 3 e 4) juntamente com as amostras mais influenciadas pela rodovia. No entanto, através do modelo de classificação PLS-DA, estas amostras foram classificadas corretamente como não antropizadas.

Com a aplicação do modelo 3VL com limite de 1,7069 foi possível validar a escolha dos pontos R1 a R5 como sendo de referência para as amostras coletadas às margens das rodovias (análise textural e atributos químicos), respeitando as respectivas litologias. Em termos práticos, as amostras R1 a R5, coletadas sob mata nativa, se diferenciam das demais por apresentarem menor impacto das atividades inerentes à rodovia.

As variáveis m % (saturação em alumínio) e pH foram as que mais influenciaram para a classificação das amostras (antropizadas ou não) e são aquelas que aparecem com altos valores positivos e negativos no gráfico de coeficientes de regressão (Figura 15).

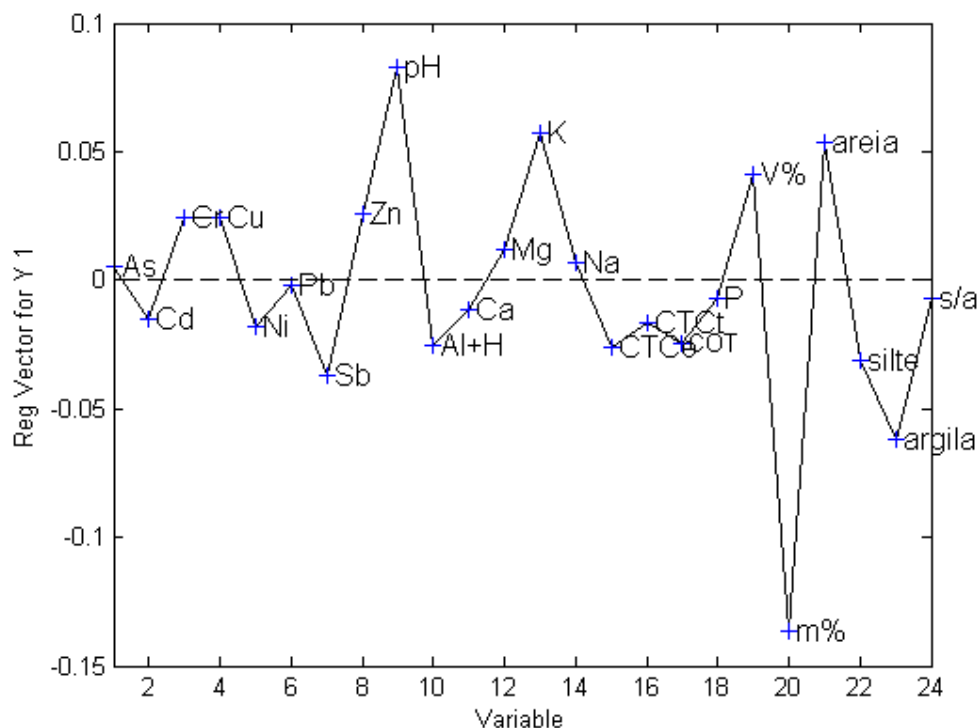


Figura 15. Coeficientes de regressão em função das variáveis

Finalmente, para avaliar a capacidade de previsão do modelo, uma matriz de dados analíticos com 10 amostras selecionadas aleatoriamente (conjunto de validação externa), foi reservada para esta finalidade. Todas as amostras de validação externa foram classificadas com acerto de 100 % na previsão das classes para o modelo desenvolvido com três variáveis latentes (3VL) (Tabela 11).



Tabela 11. Avaliação da capacidade preditiva do modelo com 3 VL e Limite de 1,7069

Amostras		Classe
<b>R3A</b>	<b>1,3342</b>	<b>1*</b>
<b>R4A2</b>	<b>0,7998</b>	<b>1*</b>
2a (inverno)	2,1111	<b>2**</b>
2b (inverno)	1,9693	<b>2**</b>
7a (inverno)	2,3260	<b>2**</b>
7b (inverno)	2,1222	<b>2**</b>
2a (primavera)	1,9246	<b>2**</b>
2b (primavera)	2,3733	<b>2**</b>
7a (primavera)	1,9251	<b>2**</b>
7b (primavera)	2,1196	<b>2**</b>

\*Classe 1 = solos não antropizados (solos de referência)

\*\*Classe 2 = solos antropizados (solos às margens da rodovia)

### 1.3.3 AMOSTRAS DE POEIRAS

As amostras de poeiras coletadas na primavera foram caracterizadas quanto ao conteúdo de carbono orgânico total (COT) e pH (Tabela 12). Não houve quantidade suficiente de amostras de inverno para estas determinações. O pH variou de 6,2 a 7,8 (Tabela 12). Na maioria das amostras, o conteúdo de carbono orgânico total (COT) foi superior aos encontrados por Gunawardana et al.(2012) em poeiras de zonas residenciais ricas em vegetação (COT de 1,54 a 4,22 %), industriais (COT de 0,76 a 0,77 %) e comerciais (COT de 0,25 a 2,73 %). As principais fontes de COT nas poeiras dos pavimentos e nos solos das margens da rodovia são as matas e as atividades agrícolas, grãos que caem dos caminhões que trafegam em direção ao Porto de Paranaguá e o carbono pirogênico ou carbono negro, resultado da combustão incompleta de combustíveis fósseis (Argawal & Bucheli, 2011).

A poeira coletada no ponto 1 apresentou os maiores teores de Cu (primavera = 178,8 mg kg<sup>-1</sup>, inverno = 152,6 mg kg<sup>-1</sup>) e no ponto 2 o maior de Zn (primavera = 1230,9 mg kg<sup>-1</sup>) (Tabelas 12 e 13). Esses dois pontos foram coletados na saída de Curitiba, região com grande fluxo de veículos (ponto 1) e próximo à intensa atividade industrial (ponto 2).

Os teores médios de Pb nas poeiras coletadas na primavera e inverno foram de 25,1 e 25,7 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, e no ponto 8, mais contaminado, foram de 64,1 e 72,1 mg kg<sup>-1</sup> nessas duas épocas. O ponto 8 situa-se em frente a um posto policial, com pátio cheio de sucatas de carros em decomposição e, possivelmente, o vento transportou Pb particulado para

a pista. Os elevados teores de As no solo de referência para a litologia folhelho (horizontes A, AB e B = 17,6, 18,8 e 15,0 mg de As kg<sup>-1</sup> de solo – Figura 10) resultou em maior dispersão do metal nas poeiras acumuladas nas pistas (Tabelas 12 e 13). As três amostras de poeiras com maiores teores médios (primavera e inverno) de As são próximas à Ponta Grossa e pertencem ao domínio dos folhelhos: amostra 14 - 4,6 mg kg<sup>-1</sup>, 16 - 5,3 mg kg<sup>-1</sup>, 23 - 3,3 mg kg<sup>-1</sup>.

De modo geral, os teores de metais nas poeiras (valores não destacados em negrito nas Tabelas 12 e 13) foram superiores em relação aos teores obtidos para os solos de referência (R) (Figura 10) e para os solos dos mesmos pontos amostrais. Para o Cu e Zn, elementos diretamente relacionados ao tráfego e presentes em teores elevados nas pastilhas de freio e pneus (Winther & Slentø, 2010; Apeagyei, 2011), os teores nas poeiras foram superiores aos dos solos de referência (R) (Figura 10, Tabelas 12 e 13). Gunawadarma et al. (2012) investigaram a origem da composição das poeiras de rodovias com diferentes usos na região de Gold Coast na Austrália, e obtiveram teores de metais significativamente superiores nas poeiras em relação as amostras de solos nos mesmos locais ao longo das rodovias, relacionando estes teores com as emissões do tráfego rodoviário. Na cidade de Isfahã no Irã, Soltani et al. (2015) encontraram teores de metais (As, Cd, Cu, Ni, Sb, Pb, Zn) em poeiras das rodovias superiores aos encontrados crosta continental em solos naturais do mundo.

Tabela 12. Concentração de metais<sup>1</sup>, carbono orgânico total<sup>2</sup> e pH<sup>3</sup> nas amostras de poeiras<sup>4</sup> da rodovia coletadas na primavera de 2013.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn	COT	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
	mg kg <sup>-1</sup>									g kg <sup>-1</sup>
D1	0,47 ±0,23	2,22 ±0,32	34,35 ±0,07	178,81 ±4,55	11,70 ±1,80	29,68 ±0,46	5,69 ±0,84	300,02 ±0,86	57,3	7,60
D2	1,42 ±0,52	1,40 ±0,34	44,80 ±2,07	77,13 ±2,46	9,71 ±0,62	21,38 ±1,89	2,96 ±0,27	1230,90 ±56,85	105,9	6,25
D3	1,14 ±0,29	<b>0,51</b> ±0,11	39,45 ±1,92	70,28 ±13,02	<b>9,05</b> ±1,89	20,78 ±2,47	<b>1,17</b> ±0,33	271,79 ±9,33	56,2	6,75
D4	0,80 ±0,46	<b>0,43</b> ±0,04	33,55 ±2,35	69,82 ±2,50	<b>8,19</b> ±0,45	20,28 ±0,68	<b>1,24</b> ±0,21	252,78 ±17,10	40,9	7,05
D5	0,95 ±0,37	<b>0,09</b> ±0,02	30,37 ±2,51	88,98 ±4,13	9,64 ±1,07	29,29 ±1,88	1,25 ±0,09	498,61 ±43,95	50,6	6,75
D6	0,08 ±0,07	0,06 ±0,02	36,28 ±1,67	86,40 ±2,95	10,07 ±0,61	20,04 ±1,27	2,47 ±0,34	349,43 ±6,67	32,6	6,95
D7	nq	nq	21,85 ±0,94	46,75 ±3,87	5,56 ±0,56	11,85 ±2,51	1,09 ±0,14	164,10 ±16,07	32,2	7,80
D8	<b>1,45</b> ±0,52	nq	17,00 ±0,42	77,09 ±1,49	9,94 ±0,20	64,11 ±1,29	0,91 ±0,37	290,38 ±1,53	51,6	6,15
D9	0,63 ±0,19	0,22 ±0,03	30,35 ±1,36	55,47 ±8,82	7,80 ±0,72	34,07 ±12,75	0,75 ±0,11	279,94 ±12,90	63,8	7,50
D11	<b>2,15</b> ±0,05	0,89 ±0,01	38,04 ±1,72	96,72 ±0,92	11,96 ±0,64	17,26 ±0,25	1,90 ±0,02	304,35 ±5,37	76,9	7,10
D12	<b>2,21</b> ±0,70	0,40 ±0,04	32,16 ±1,43	92,22 ±2,02	8,51 ±0,49	13,62 ±0,48	<b>0,59</b> ±0,24	244,73 ±4,86	78,6	6,60
D13	1,17 ±1,00	nq	16,36 ±0,29	109,38 ±5,86	7,42 ±0,16	20,35 ±0,94	0,71 ±0,43	249,73 ±9,25	54,3	7,25
D14	4,30 ±0,80	nq	25,94 ±0,49	96,87 ±2,55	7,38 ±0,27	<b>11,61</b> ±1,28	<b>1,50</b> ±0,27	161,04 ±1,71	70,1	6,65
D16	4,92 ±0,49	<b>0,08</b> ±0,06	28,60 ±1,89	74,88 ±5,79	5,94 ±0,28	<b>15,65</b> ±2,04	<b>0,94</b> ±0,38	195,90 ±15,06	66,2	6,90
D17	<b>0,56</b> ±0,60	nq	<b>10,93</b> ±0,53	109,55 ±3,97	<b>6,46</b> ±0,51	37,07 ±1,98	<b>0,22</b> ±0,38	159,51 ±37,53	103,2	7,30
D18	<b>1,15</b> ±0,17	nq	<b>20,59</b> ±1,52	97,35 ±4,44	6,25 ±0,70	<b>16,78</b> ±0,92	<b>2,30</b> ±0,37	209,11 ±12,43	76,7	7,55
D19	<b>1,52</b> ±0,31	0,62 ±0,04	26,20 ±2,81	112,82 ±0,91	9,79 ±0,43	38,21 ±1,88	2,28 ±0,36	238,07 ±5,51	84,3	7,30
D21	1,67 ±0,24	0,87 ±0,10	36,38 ±0,52	81,28 ±0,10	10,51 ±0,29	20,94 ±0,06	1,34 ±0,11	306,63 ±8,63	79,7	6,70
D23	<b>3,12</b> ±0,24	<b>0,35</b> ±0,03	<b>31,35</b> ±3,28	108,74 ±12,16	9,52 ±0,54	42,19 ±0,77	4,02 ±0,75	266,00 ±3,76	92,4	7,00
D24	nq	1,08 ±0,12	36,31 ±1,71	45,03 ±0,86	9,12 ±0,55	16,53 ±0,37	2,79 ±0,49	273,44 ±3,14	78,6	6,80
Média	1,48	0,46	29,54	88,78	8,73	25,09	1,81	312,32	67,6	7,00

(1) média e desvio padrão amostral (±) das triplicatas. (2) e (3) média aritmética de duas repetições. (4) indicadas pela letra “D” seguida pelo número que se refere ao local de coleta. nq: valores abaixo dos limites de quantificação. As concentrações de metais que ficaram abaixo das concentrações dos solos de referência em todas as profundidades estão em negrito.

Tabela 13. Concentração<sup>1</sup> de metais nas amostras de poeiras<sup>2</sup> da rodovia coletadas no inverno de 2013.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni mg kg <sup>-1</sup>	Pb	Sb	Zn
D1	0,51 ± 0,06	2,02 ± 0,32	36,05 ± 1,06	152,60 ± 22,76	12,11 ± 0,67	34,69 ± 3,44	<b>0,81</b> ± 0,05	116,77 ± 30,90
D2	1,48 ± 0,45	1,73 ± 0,30	47,66 ± 8,17	84,22 ± 1,21	11,75 ± 0,70	24,75 ± 2,99	<b>0,59</b> ± 0,42	126,65 ± 36,83
D3	0,73 ± 0,34	1,51 ± 0,09	40,64 ± 0,18	77,88 ± 1,08	11,32 ± 0,08	23,26 ± 1,42	<b>0,56</b> ± 0,34	103,82 ± 2,79
D4	1,19 ± 0,38	<b>1,35</b> ± 0,04	37,34 ± 1,35	75,59 ± 1,55	11,21 ± 0,84	22,80 ± 0,94	<b>0,77</b> ± 0,35	223,42 ± 18,84
D5	1,35 ± 0,55	1,02 ± 0,06	37,92 ± 1,99	75,50 ± 4,72	15,16 ± 0,50	24,92 ± 1,69	0,34 ± 0,28	676,88 ± 61,37
D6	0,81 ± 0,11	0,65 ± 0,04	27,72 ± 1,09	67,55 ± 3,49	8,88 ± 1,26	17,72 ± 3,68	3,38 ± 1,29	642,31 ± 15,30
D7	0,96 ± 0,16	0,73 ± 0,04	29,22 ± 1,42	59,54 ± 2,40	8,33 ± 0,19	13,84 ± 1,13	4,71 ± 0,38	234,78 ± 8,91
D8	<b>0,68</b> ± 0,33	0,55 ± 0,03	17,19 ± 0,27	99,08 ± 1,78	9,53 ± 0,20	72,14 ± 1,64	3,76 ± 1,86	294,08 ± 66,38
D9	1,65 ± 0,34	1,06 ± 0,04	39,11 ± 1,77	77,53 ± 4,28	11,23 ± 2,53	33,58 ± 1,64	2,81 ± 0,21	310,02 ± 41,60
D11	<b>1,60</b> ± 0,22	0,69 ± 0,12	30,18 ± 2,46	89,32 ± 7,63	8,27 ± 0,49	14,56 ± 1,16	2,22 ± 0,22	233,57 ± 3,29
D12	<b>1,78</b> ± 0,09	1,37 ± 0,13	35,52 ± 2,32	95,99 ± 7,80	9,03 ± 0,80	14,23 ± 0,78	2,59 ± 0,31	249,57 ± 23,33
D13	1,14 ± 0,37	0,63 ± 0,11	20,11 ± 1,91	112,12 ± 13,29	8,24 ± 0,75	22,02 ± 2,12	2,34 ± 1,03	263,14 ± 26,30
D14	<b>4,89</b> ± 0,95	<b>0,97</b> ± 0,08	29,94 ± 2,51	101,96 ± 9,52	9,01 ± 0,75	<b>11,92</b> ± 1,81	<b>2,02</b> ± 0,45	298,93 ± 12,14
D16	<b>5,60</b> ± 0,25	<b>1,22</b> ± 0,12	36,49 ± 1,94	98,39 ± 8,57	9,60 ± 0,10	<b>17,97</b> ± 1,05	<b>2,14</b> ± 0,28	317,95 ± 44,89
D17	<b>0,50</b> ± 0,24	<b>0,66</b> ± 0,22	<b>13,47</b> ± 2,83	104,70 ± 26,26	<b>7,90</b> ± 1,52	39,91 ± 7,10	1,64 ± 0,13	268,51 ± 27,01
D18	<b>2,17</b> ± 0,50	0,66 ± 0,06	<b>22,97</b> ± 1,52	98,66 ± 10,68	5,91 ± 0,40	17,93 ± 2,51	<b>2,68</b> ± 0,66	248,17 ± 7,12
D19	<b>1,88</b> ± 0,77	0,81 ± 0,03	22,90 ± 1,77	113,89 ± 3,86	7,96 ± 1,75	38,95 ± 1,88	2,18 ± 0,75	190,70 ± 6,40
D21	1,57 ± 0,85	1,10 ± 0,06	35,14 ± 3,03	79,21 ± 5,59	8,28 ± 0,70	22,57 ± 3,10	1,63 ± 0,08	313,62 ± 3,43
D23	<b>3,47</b> ± 1,47	<b>0,76</b> ± 0,12	<b>36,06</b> ± 2,70	85,07 ± 7,94	7,77 ± 0,55	25,14 ± 2,15	<b>2,38</b> ± 0,14	265,99 ± 13,70
D24	0,62 ± 0,08	0,96 ± 0,36	45,84 ± 7,41	153,75 ± 28,34	10,50 ± 1,52	20,37 ± 2,69	2,73 ± 1,71	286,77 ± 11,49
Média	1,73	1,02	32,07	95,13	9,60	25,66	2,11	283,28

(1) Média e desvio padrão amostral (±) das triplicatas. (2) indicadas pela letra “D” seguida pelo número que se refere ao local de coleta. As concentrações de metais que ficaram abaixo das concentrações dos solos de referência em todas as profundidades estão em negrito.

As concentrações médias dos metais nas poeiras do presente estudo foram comparáveis ou superiores a alguns trabalhos citados na literatura para locais com histórico de poluição nas rodovias (Tabela 14).

Tabela 14. Concentrações médias em  $\text{mg kg}^{-1}$  de metais em poeiras no presente estudo e em rodovias de outros países.

Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn	Referência
Curitiba-Ponta Grossa	1,73	1,02	32,07	95,13	9,70	25,66	2,11	312	Presente estudo*
Região de Kavala (Grécia)	6,6	0,1	110,4	76,0	48,9	120,8	nd	199	Christoforidis & Stamatis (2009)
Buenos Aires (Argentina)	4,34	1,29	nd	143	24,8	168	4,0	451	Fujiwara et al., (2011a)
Southeast Queensland (Austrália)	nd	nd	14,8	131,4	7,92	32,5	nd	296	Gunawardana et al. (2012)
Teerã (Irã)	nd	10,7	33,5	225,3	34,8	257,4	nd	873	Saeedi et al. (2012)
Jimeta (Nigéria)	nd	0,6	3,4	90,1	10,5	340,0	nd	506	Shinggu (2014)
Nanjing (China)	nd	nd	139,0	238,0	47,0	113,0	nd	307	Liu et al. (2014)
Avilés (Espanha)	37,6	45,1	109,0	370,0	43,3	496,0	10,4	12,0	Ordoñez et al. (2015)
Isfahã (Irã)	22,15	2,1	82,1	182,3	66,6	393,3	6,9	707	Soltani et al.(2015)

nd: não determinado \*Maiores concentrações médias (Primavera)

#### 1.3.3.1 Índice $I_{\text{geo}}$ para as poeiras

De modo geral, os valores  $I_{\text{geo}}$  para os metais nas poeiras ao longo da rodovia, foi  $> 0$  indicando contaminação por fontes antropogênicas. Os níveis de contaminação variaram de 0 (não contaminado) a 6 (extremamente contaminado) (Figura 16). Os locais com as poeiras mais contaminadas, pela maior diversidade de metais no inverno e primavera foram: D5, D6, D7, D8, D9, D11, D12, D13, D17, D19, D21 E D24 (Figura 16). Considerando conjuntamente todos os locais de amostragem das poeiras ao longo das rodovias, a ordem decrescente de contaminação por metais para o inverno e primavera, respectivamente, foi:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} = \text{Sb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{As}$  e  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Cd}$ , similar a ordem de contaminação ( $I_{\text{geo}}$ ) dos solos, com exceção para o As, que diminuiu sua contaminação nas poeiras.

Da mesma forma que para os solos, o Zn foi o metal que tem a mais expressiva contaminação também nas poeiras. O Cr, Sb e Pb sobem para níveis de contaminação superiores nas poeiras em relação aos solos (classe 2 para a classe 4).

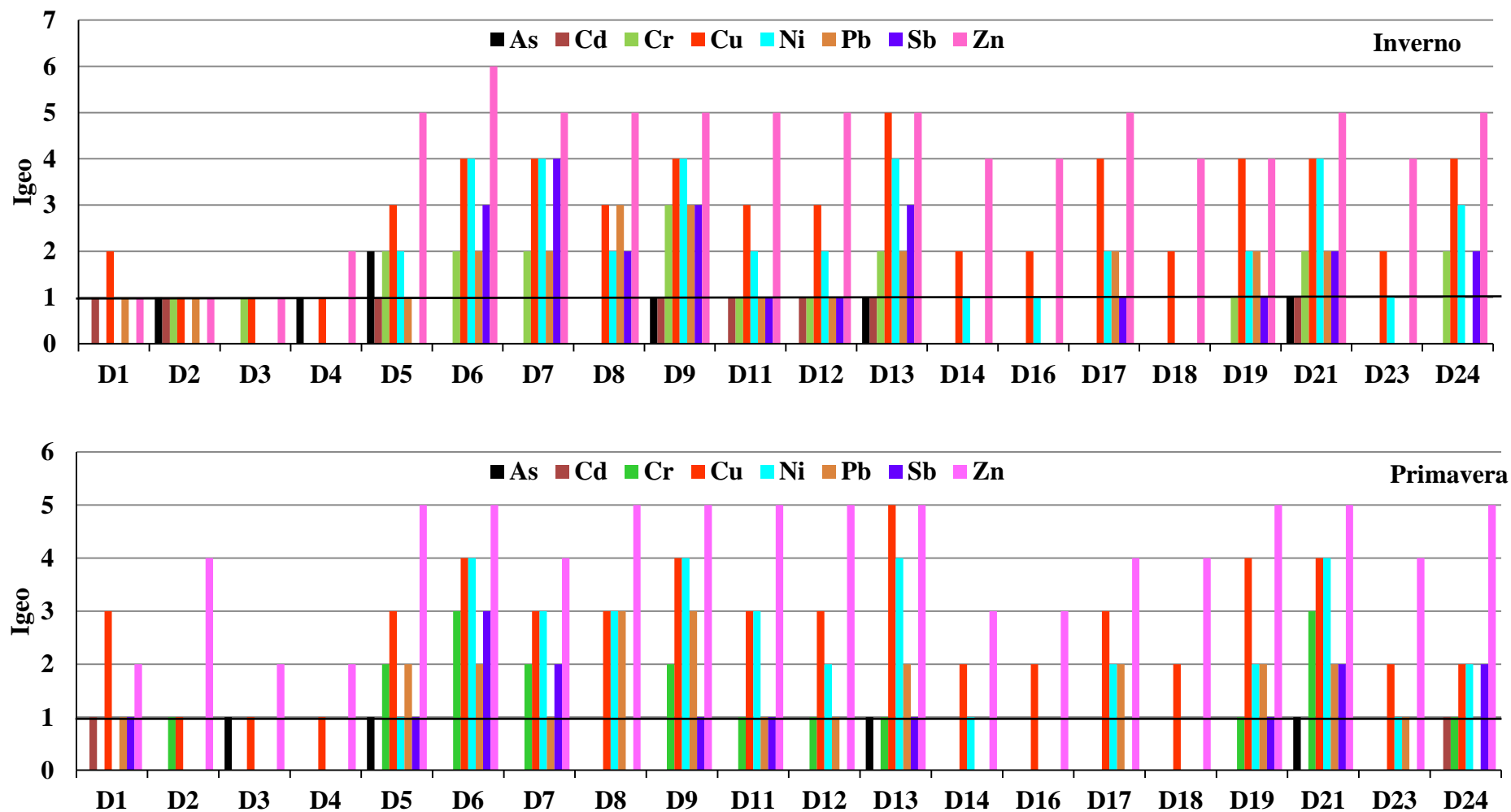


Figura 16. Gráfico das sete classes de contaminação das poeiras da rodovia pelo índice  $I_{geo}$  no inverno (acima) e primavera (abaixo). Classe 0 ( $I_{geo} < \text{ou} = 0$ ) não contaminado; classe 1 ( $0 < I_{geo} \leq 1$ ) não contaminado a moderadamente contaminado; classe 2 ( $1 < I_{geo} \leq 2$ ) moderadamente contaminado; classe 3 ( $2 < I_{geo} \leq 3$ ) moderadamente a altamente contaminado; classe 4 ( $3 < I_{geo} \leq 4$ ) altamente contaminado; 5 ( $4 < I_{geo} \leq 5$ ) alto a extremamente contaminado e 6 ( $I_{geo} > 5$ ) extremamente contaminado.

Algumas amostras de poeiras da rodovia foram submetidas à análise de MEV-EDS e a mais representativa foi selecionada para ilustrar os resultados (Figura 17). A amostra de poeira do ponto 6 (Pedágio São Luiz do Purunã) é formada essencialmente por minerais devido a forma irregular e laminar dos cristais e sua composição química é compatível com agregados de calcita, aluminossilicatos e óxidos de Fe e Mn (Fujiwara et al., 2011). Os elementos em ordem decrescente de abundância em todas as amostras analisadas foram: O, C, P, Ca, Si, Al, Fe, Ti, K, Mg, Mn. As porcentagens mais altas de P e Ca e traços de Pb e Zn podem ser de origem antropogênica inerentes a construção e manutenção das rodovias ou ao desgaste dos pneus e partes dos veículos.

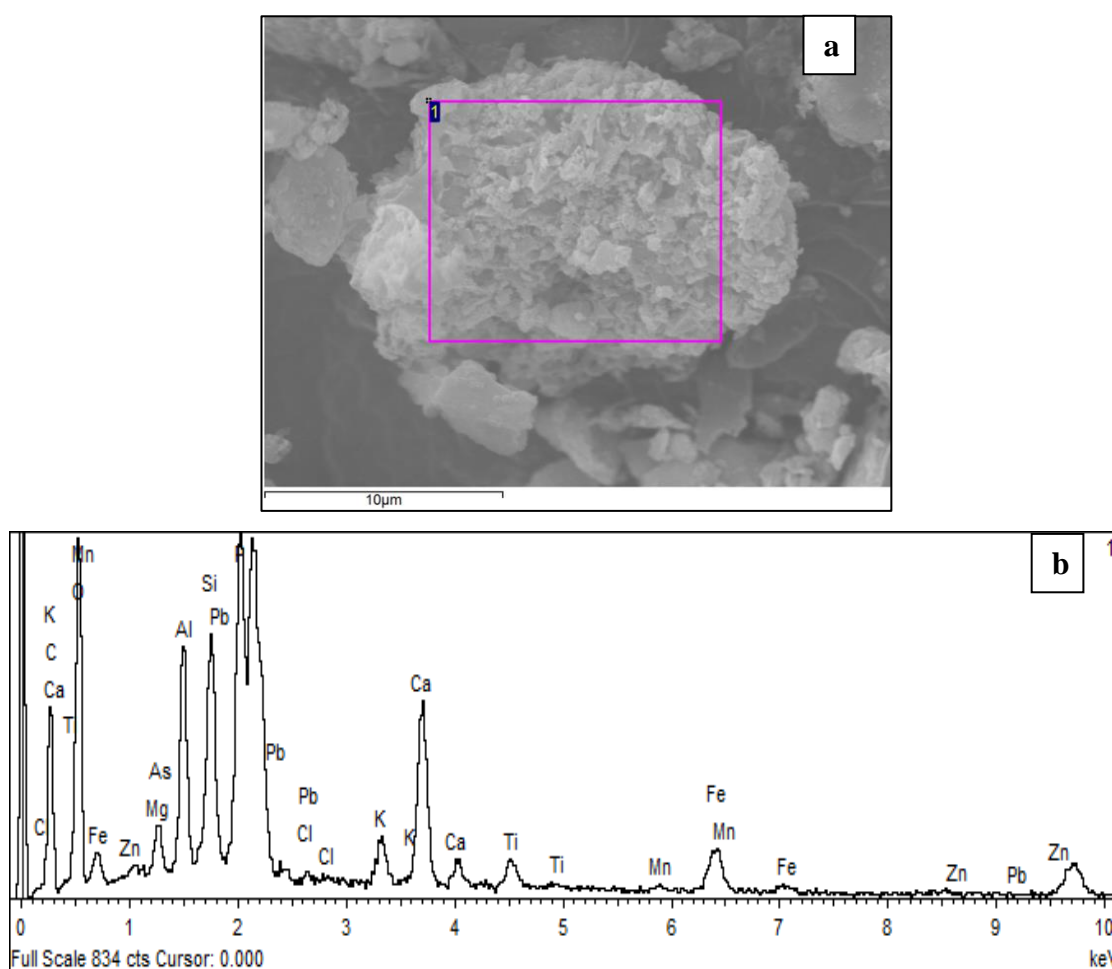


Figura 17. (a) Micrografia da partícula de poeira amostrada no ponto 6 (b) EDS referente à composição da mesma partícula.



### 1.3.4 AMOSTRAS DE GRAMÍNEAS

Para o As, as concentrações de metais nas gramíneas ficaram abaixo do limite de quantificação do aparelho.

De modo geral os maiores teores de metais foram encontrados nas raízes das gramíneas em relação à parte aérea, com exceção para o Sb e Zn. Segundo Katbata-Pendias (2010) o teor de Sb em raízes e parte aérea de gramíneas pode variar com o tipo de solo, mas a distribuição de Zn em partes da planta é geralmente maior nas raízes que na parte aérea principalmente se as plantas estiverem crescendo em solos ricos em Zn. Portanto, os teores mais elevadas de Zn e Sb (Figuras 18 e 19) na parte aérea das gramíneas neste estudo, podem estar relacionadas com emissões do tráfego rodoviário pela deposição atmosférica da mesma forma que Bacon et al.(2005) concluíram em seus estudos de monitoramento com gramíneas na Escócia, que mais de 80% de Pb presente na planta foi devido à deposição atmosférica. Luo et al. (2011) relacionaram teores elevados de Cu, Pb e Zn na parte aérea de plantas (94,3; 54,8 e 143 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) à deposição atmosférica em local próximo a reciclagem de resíduos eletrônicos no sul da China. Schereck et al. (2012) demonstraram pela primeira vez, que após a deposição de partículas enriquecidas em As, Cd, Cu, Sn, Sb, Pb e Zn, houve absorção foliar em diferentes espécies de plantas, incluindo gramíneas. Estes autores concluíram que a internalização nas plantas se dá através da cutícula e penetração através das aberturas dos estômatos. Desta forma, as gramíneas têm sido usadas com sucesso como bioindicadoras de deposição atmosférica (parte aérea) e dos teores de metais nos solos (raízes) na avaliação da contaminação (Suchara et al.,2011; Yan et al., 2012; Yang et al., 2013; Remon et al., 2013).

Atividades relacionadas ao tráfego rodoviário podem contribuir para o acúmulo de metais pesados em plantas próximo às rodovias, o que pode comprometer a saúde pública e o ambiente principalmente se as estradas cruzam áreas agrícolas. Desta forma, a translocação e acumulação de metais em plantas ao longo de rodovias têm sido alvo de muitos estudos (Tabela 15). No Brasil, Pereira et al.(2010) encontraram teores médios gerais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (mg kg<sup>-1</sup>) de 0,11; 0,20; 6,17; 0,22; 0,20 e 18,99, respectivamente, nas folhas de *Brachiaria decumbens* sob influência de tráfego intenso (10 m da rodovia) de veículos na BR-153, estrada que liga as cidades de Goiânia e Anápolis no estado de Goiás.

Tabela 15. Concentrações em  $\text{mg kg}^{-1}$  de metais em gramíneas neste estudo, próximas a locais com tráfego intenso em outros países e teores de metais considerados excessivos ou tóxicos em folhas maduras de várias espécies de plantas.

Metais	Neste estudo		Outros países	Teores tóxicos <sup>(7)</sup>
	PA <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>		
Cd	0,19	0,57	0,260 <sup>(3)</sup> 0,147 <sup>(4)</sup> 0,10 <sup>(5)</sup> 1,57 <sup>(6)</sup>	5 a 30
Cr	7,66	17,01	19,32 <sup>(4)</sup> 15,61 <sup>(5)</sup> 4,9 <sup>(6)</sup>	5 a 30
Cu	8,55	21,85	11,72 <sup>(3)</sup> 15,34 <sup>(4)</sup> 9,38 <sup>(5)</sup> 4,87 <sup>(6)</sup>	20 a 100
Ni	1,55	5,33	11,53 <sup>(4)</sup> 4,41 <sup>(5)</sup> 10,51 <sup>(6)</sup>	10 a 100
Pb	1,04	4,91	4,07 <sup>(3)</sup> 1,70 <sup>(4)</sup> 3,49 <sup>(5)</sup> 23,73 <sup>(6)</sup>	30 a 300
Sb	1,57	0,29	--	--
Zn	221,62	80,83	49,06 <sup>(3)</sup> 39,35 <sup>(4)</sup> 33,89 <sup>(5)</sup> 32,87 <sup>(6)</sup>	> 150

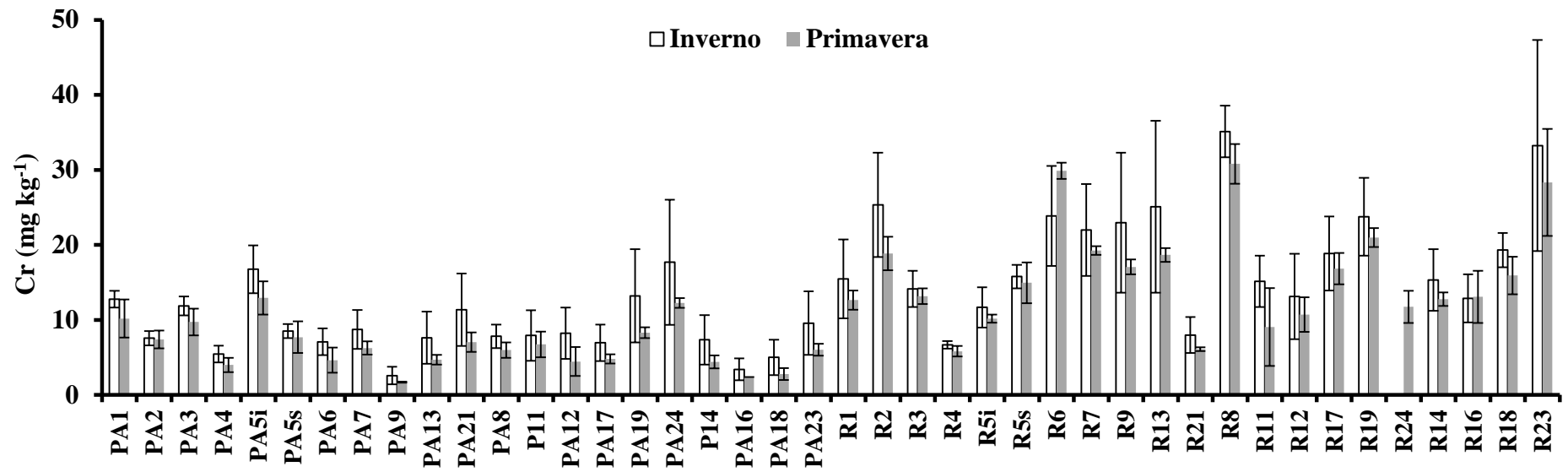
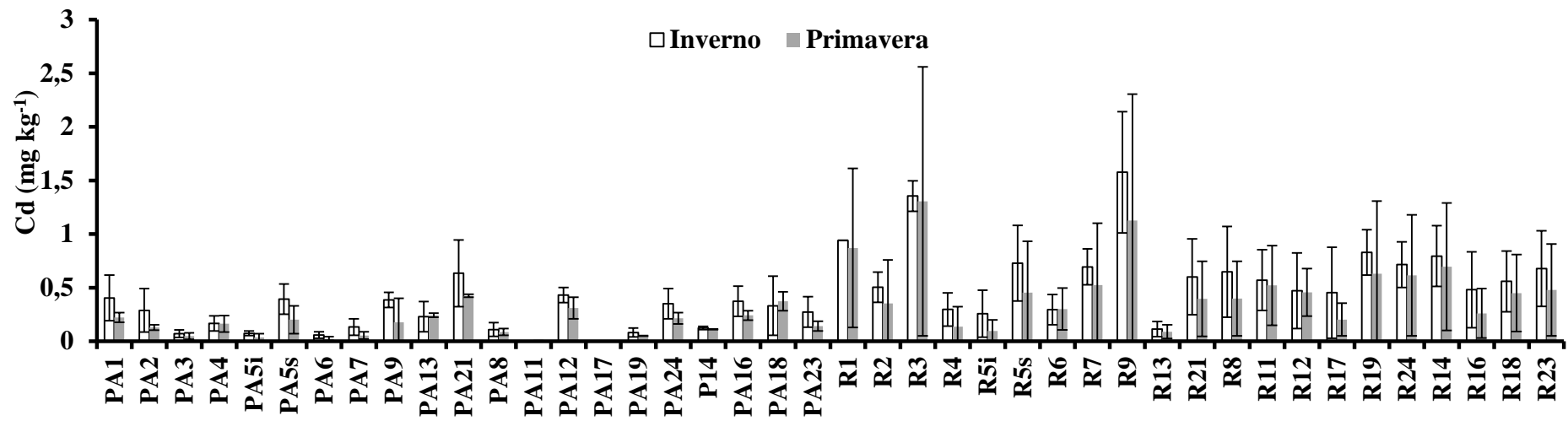
(1) PA = parte aérea; (2) R = raiz; (3) Yan et al. (2012); (4) Whasha et al. (2014); (5) Wang et al. (2014); (6) Rolli et al. (2015); (7) Kabata-Pendias (2010).

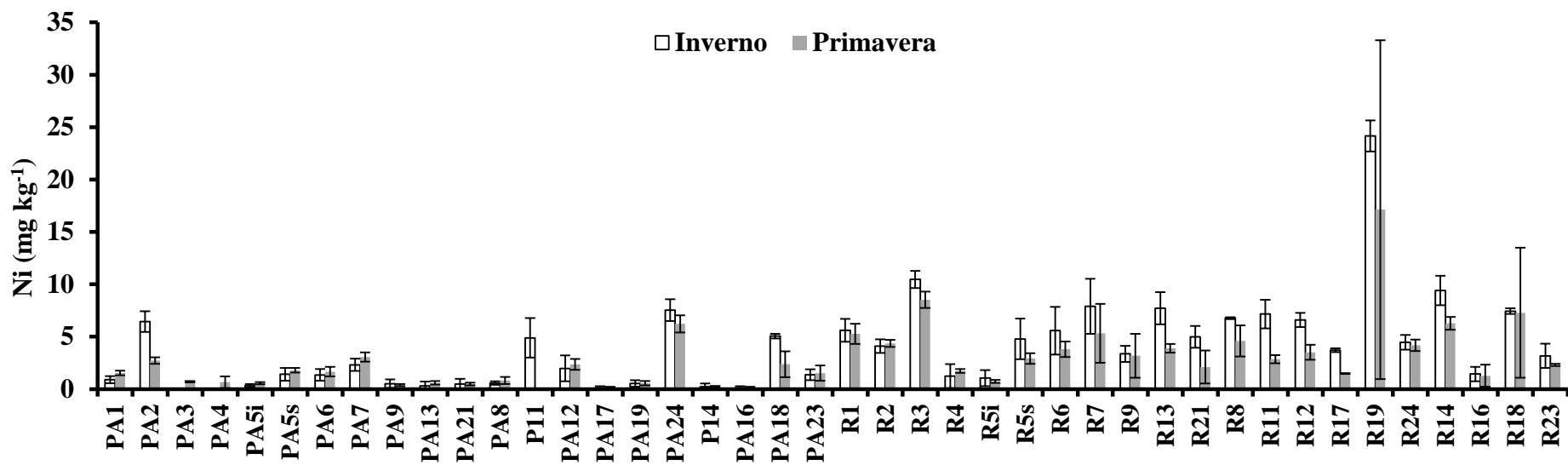
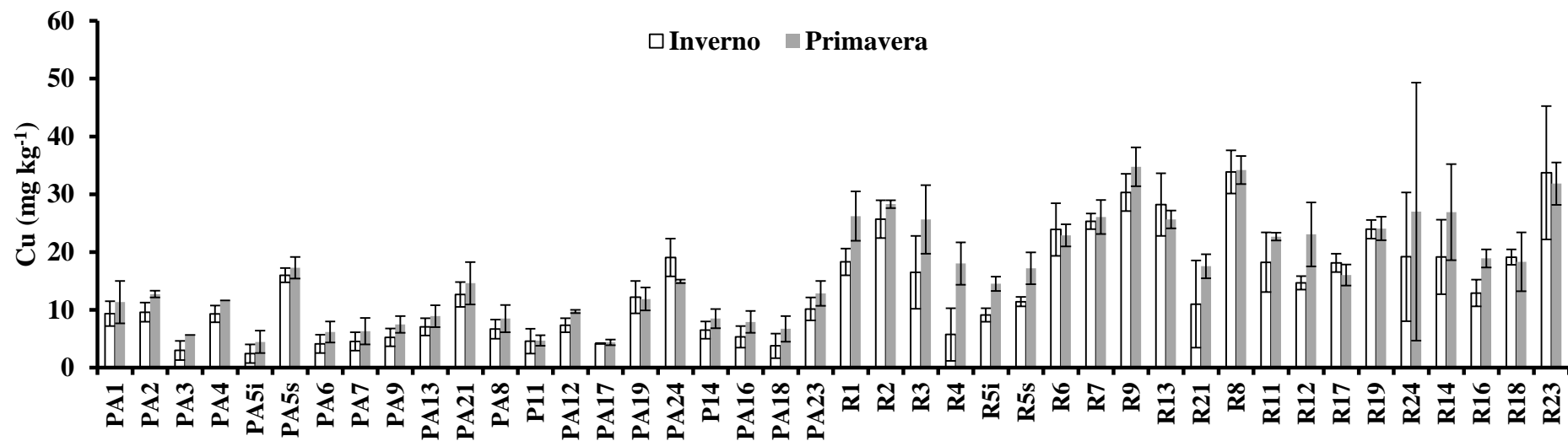
Concentrações de Cr de 4 a 8  $\text{mg kg}^{-1}$  na parte aérea de milho são consideradas fitotóxicas (Kabata-Pendias, 2010). Para o Zn, a mesma autora relata que teores médios em gramíneas no mundo variam de 12 a 47  $\text{mg kg}^{-1}$ . No presente estudo, para o Zn as concentrações na parte aérea das gramíneas foram superiores a 100  $\text{mg kg}^{-1}$ , com uma

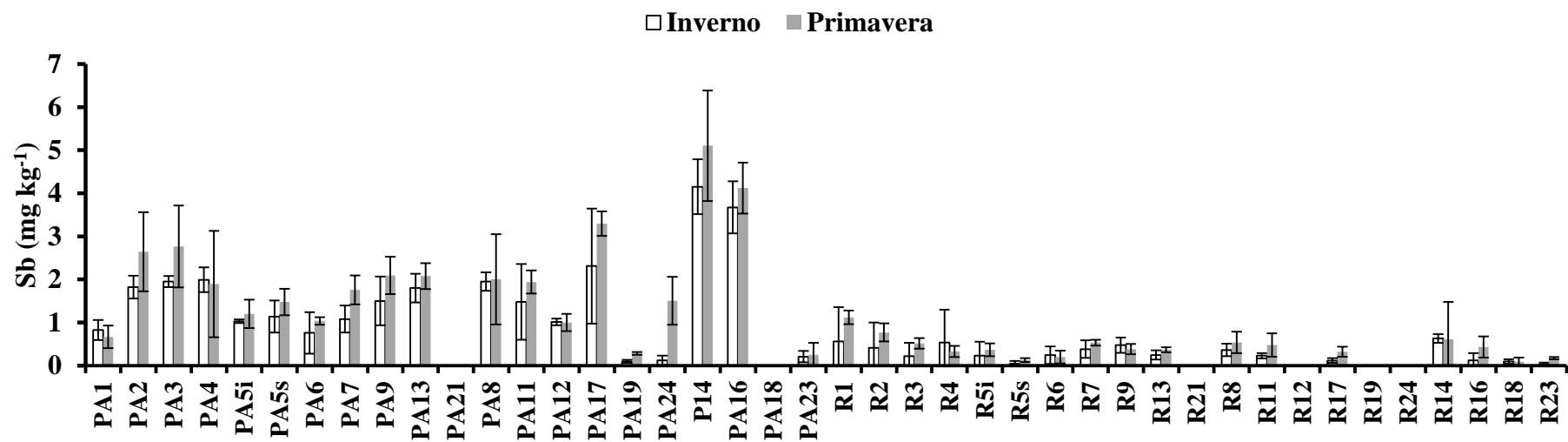
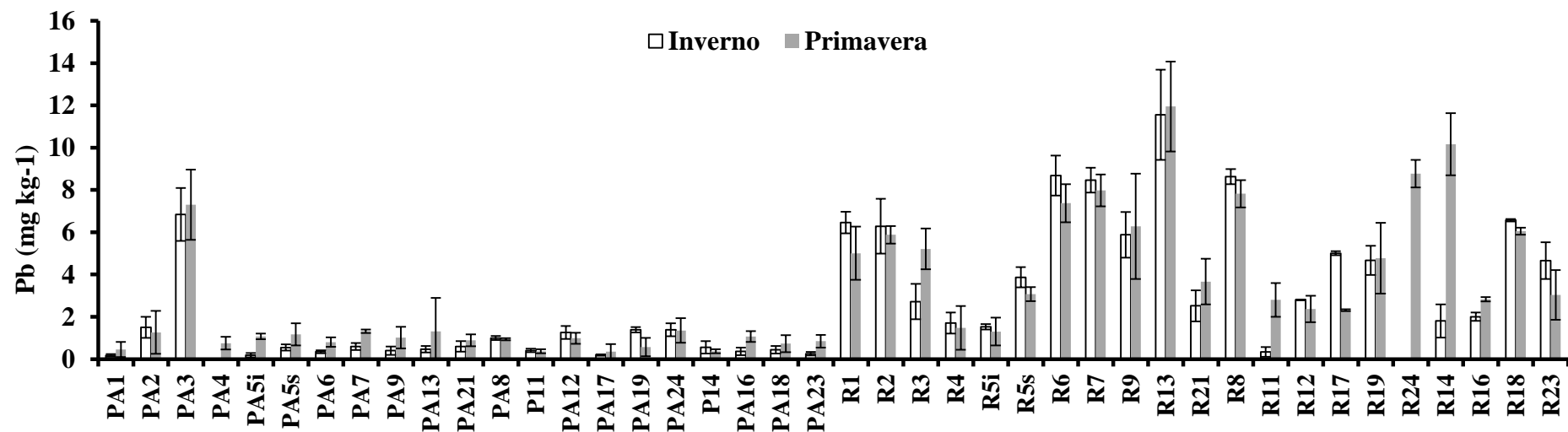
exceção (PA23), indicando contaminação via emissão aérea (Figura 18). Os teores de Sb foram superiores ao teor médio de Sb para plantas terrestres ( $60 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) e comparáveis aos teores máximos de Sb determinados em alimentos vegetais cultivados em solos de mineração (20 a  $1.130 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Para o Cd, Cu, Ni e Pb os teores nas gramíneas ficaram dentro de limites comuns encontrados na literatura (Kabata-Pendias, 2010).

A razão entre os teores de metais da parte aérea e da raiz das gramíneas (PA/R) denominada Fator de Translocação (FT), é amplamente utilizada para avaliar a mobilidade do elemento entre a parte radicular e a parte aérea da planta em solos contaminados (Galal & Shehata, 2015). No presente estudo, este coeficiente foi aplicado no intuito de avaliar a possibilidade de absorção foliar dos metais por deposição atmosférica resultante das emissões do tráfego rodoviário.

As razões PA/R (Figura 19) mostraram que houve maior acúmulo de metais na parte aérea das plantas em ao menos um dos locais para os metais ao longo da rodovia, e em todos os locais para o Sb (exceção em P18 e P21) e Zn (exceção em P23). Para o Sb, nos pontos 12 (inverno e primavera) e 24 (primavera) os teores de metais das raízes ficaram abaixo do limite de quantificação por isso os resultados não foram colocados no gráfico. No ponto 12, o teor de Sb na parte aérea das plantas foi  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (inverno e primavera) e no ponto 24, o teor na parte aérea das plantas foi  $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$  na primavera. No ponto 24 teve-se o maior número de ocorrências com  $FT > 1,0$ , indicando que os veículos parados no pedágio emitiram Cr, Cu e Ni na forma particulada, que foram depositados e absorvidos pelas folhas das plantas.







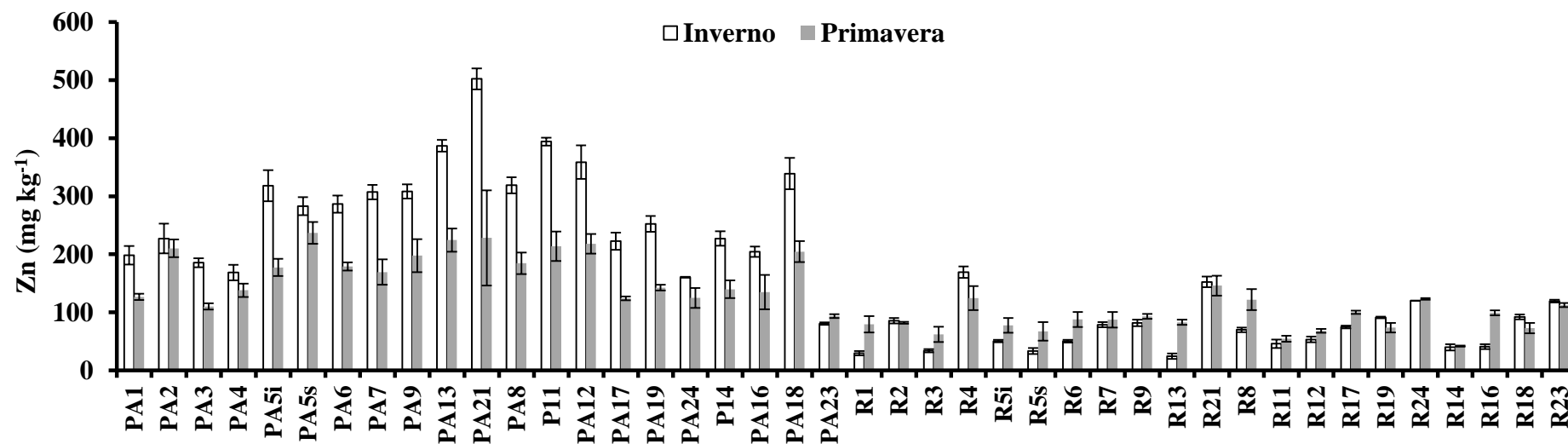
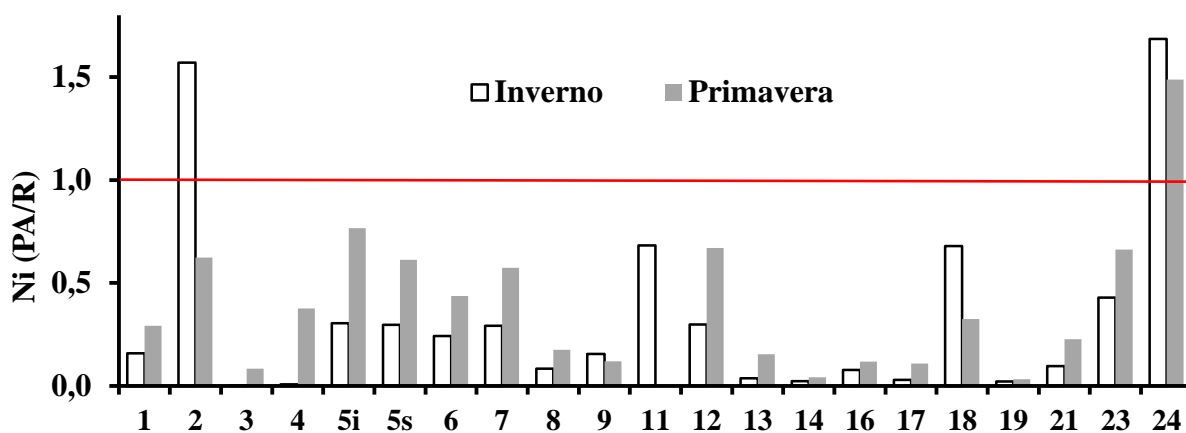
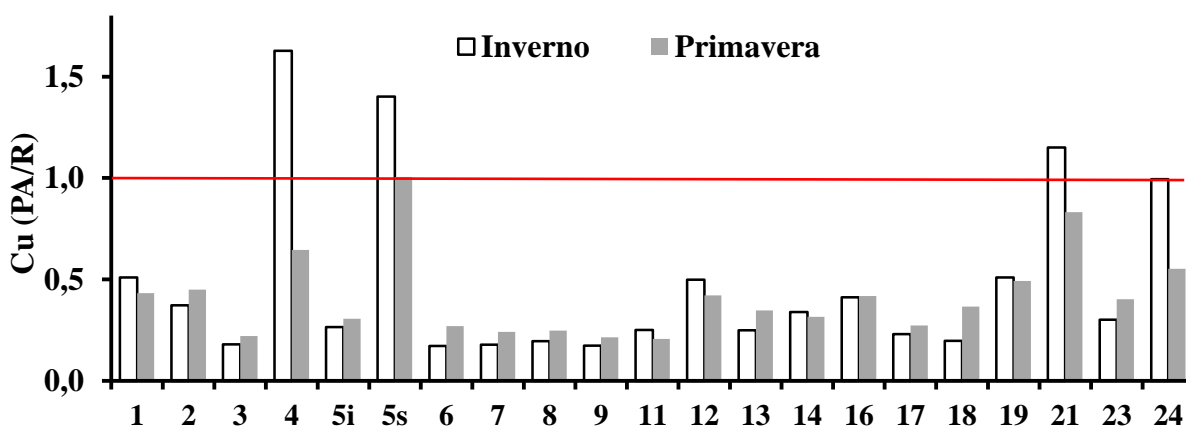
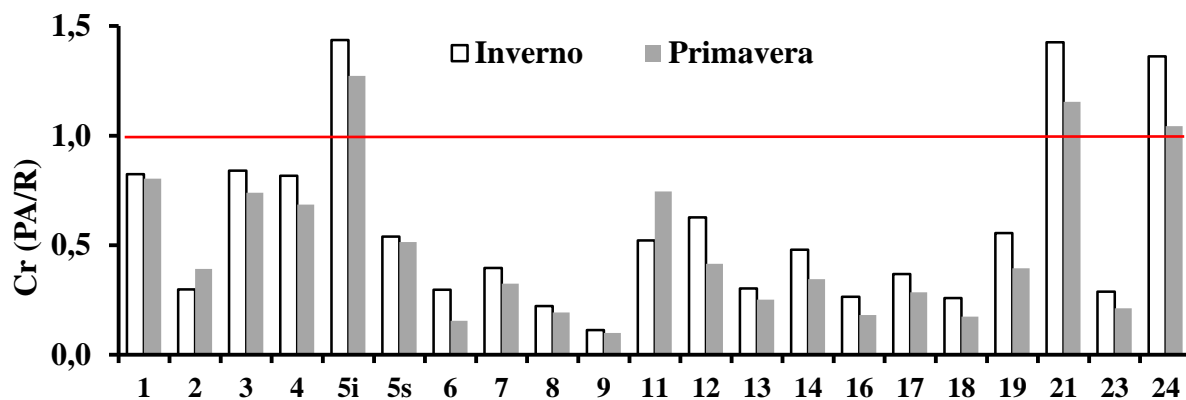
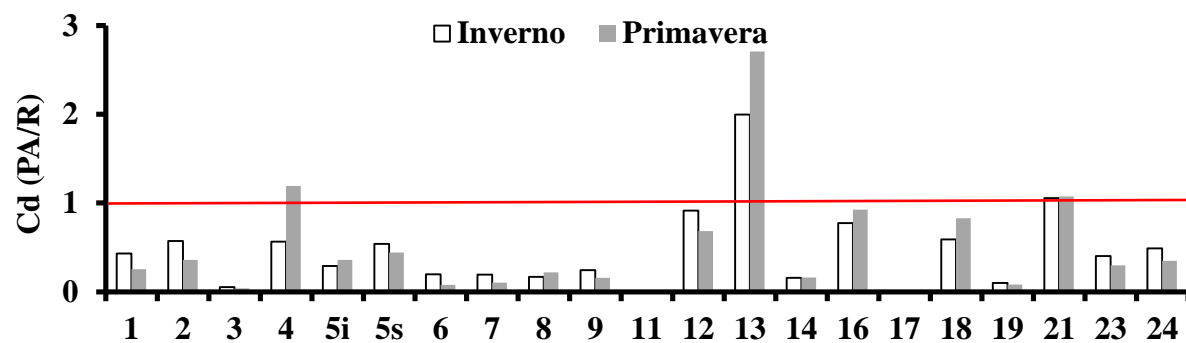


Figura 18. Média aritmética e desvio padrão das concentrações de metais nas amostras de gramíneas coletadas no inverno e na primavera de 2013. Parte aérea (PA) e Raiz (R) estão agrupadas no gráfico em acordo com o compartimento geológico. Lacunas nos gráficos referem-se a valores abaixo do limite de quantificação para o metal. Amostras de gramíneas coletadas em terço inferior do talude no ponto 5 de coleta receberam a denominação “5i”, e amostras de gramíneas coletadas no terço superior de talude a denominação “5s”.





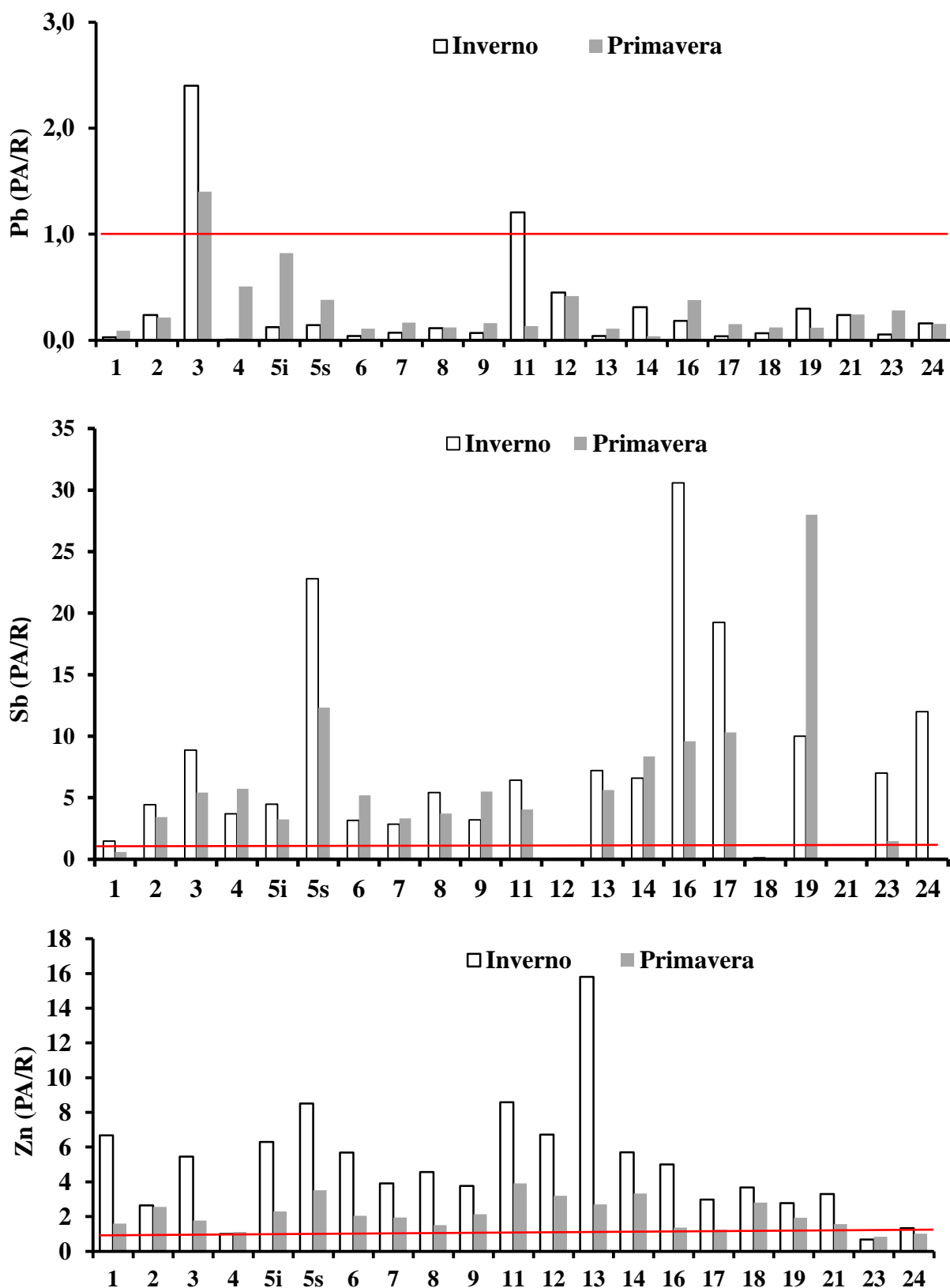


Figura 19. Razão entre teores dos metais na parte aérea (PA) e na raiz (R) das gramíneas (Fator de Translocação). A linha vermelha indica  $PA/R = 1$ . Os números no eixo horizontal referem-se aos pontos de amostragem.

## 1.4 CONCLUSÕES

1. O carbono orgânico do solo (COT), o pH e a argila influenciaram na retenção dos metais nos solos próximos à rodovia.
2. As concentrações dos metais não configuraram incrementos expressivos próximos à rodovia se comparados aos Valores Orientadores da CETESB, porém, pelo índice  $I_{geo}$ , houve contaminação dos solos (exceto P3a) ao longo da rodovia e os locais mais contaminados foram os pedágios, posto de combustível e áreas próximas a plantios agrícolas. Outros locais importantes de contaminação dos solos (comparação com teores das amostras de referência) foram áreas de captação de águas das pistas, postos policiais (sucatas de veículos) e áreas urbanas.
3. O Sb se destacou como poluente emergente e sua concentração no pátio de um posto de combustível foi superior ao limite de intervenção agrícola da CETESB.
4. Os maiores teores de metais na camada mais superficial dos solos indica aporte via emissões atmosféricas.
5. As emissões do tráfego rodoviário promoveram o acúmulo de metais nas poeiras das rodovias, principalmente Cu, Zn e Ni.
6. As elevadas concentrações de Sb e Zn na parte aérea das gramíneas apontam contaminação por deposição atmosférica.

## 1.5 LITERATURA CITADA

ADACHI, K. & TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environmental International*, 30(8): 1009–17, 2004.

AGARWAL, T. & BUCHELI, T. D. Is black carbon a better predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in soils than total organic carbon? *Environmental Pollution*, 159: 64–70, 2011.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. *Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 3 ed. Springer, Dordrecht, 2013.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em:

<[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES)> Acesso em: 24 de Mar. 2015.

APEAGYEI, E.; BANK, M. S. & SPENGLER, J. D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmospheric Environment*, 45: 2310-2323, 2011.

ATSDR - Agency for toxic substances and disease registry. Substance Priority List (SPL). 2015. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>>. Acesso em: 20 de Jan. de 2016.

AZEVEDO, A. C. de. & VIDAL-TORRADO, P. In: MELO, V. F. & ALLEONI, L. R. F. (Eds). *Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. Parte I: conceitos básicos*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v1. 381-426p.

BACON, J. R.; HEWITT I. J. & COOPER. P. Lead in grass in the Scottish uplands: deposition or uptake? *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 785-91, 2005.

BAI, J.; CUI, B.; WANG, Q.; GAO, H. & DING, Q. Assessment of heavy metal contamination of roadside soils in Southwest China. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 23: 341-347, 2009.

BHERING, S.B. & SANTOS, H.G. Mapa de solos do Paraná - Legenda atualizada. Rio de Janeiro, Embrapa - CNPS, 2008. 74p.

BIRMILI, W.; ALLEN, A. BARY, F. & HARRISON, R. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science and Technology*, 14(4):1144-53, 2006.

CAL-PRIETO, M. J.; CARLOSENA, A.; ANDRADE, J. M.; MARTÍNEZ, M. L.; MUNIATEGUI, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P. & PRADA, D. Antimony as a tracer of the anthropogenic influence on soils and estuarine sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 129: 333-348, 2001.

CARRERO, J.A.; ARRIZABALAGA, I.; BUSTAMANTE, J; GOIENAGA, N.; ARANA, G. & MADARIAGA, J.M. Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. *Science of the Total Environment*, 458-460: 427-434, 2013.

CARVALHO, V. S. de; RIBEIRO, M. R.; SOUZA JUNIOR, V. S. de & BRILHANTE, S. A. Caracterização de espodossolos dos estados da Paraíba e do Pernambuco, nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37:1454-1463, 2013.

CCR - RodoNorte. Tema Prioritários. Desempenho Ambiental. Disponível em: <<http://www.grupoccr.com.br/ri2011/pt-br/desempenho-ambiental.html>>. Acesso em: 24 de Mar. 2015.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2014. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-2014.pdf> >. Acesso em: 10 Mar. 2015.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, 2009. np.

CHEN, X.; LU, X. & YANG, G. Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods. *Catena*, 98: 73 – 78, 2012.

CHRISTOFORIDIS, A. & STAMATIS, N. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151: 257-263, 2009.

DER - Departamento de Estradas de Rodagem. Disponível em: < <http://www.der.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=11> >. Acesso em: 20 de Mar. de 2015.

DUARTE, R. P. S. *Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni), e zinco (Zn) em solos e plantas às margens de uma rodovia de tráfego intenso de veículos*. 2003. 127 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Campus Botucatu, 2003.

DUONG, T.T.T. & LEE, B.K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92: 554-562, 2011.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2 ed. rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Brasília, 2013. 353p.

EUD – European Union Directive. Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council. Official Journal of European Union L23, p.3-16, 2004.

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R. J.; DAWIDOWSKI, L.; GÓMEZ, D.; POLLA, G.; PEREYRA, V. & SMICHOWSKI, P. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmospheric Environment*, 45: 1497-1505, 2011a.

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R. J.; MARRERO, J.; GOMEZ, D. & SMICHOWSKI, P. Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. *Microchemical Journal*, 97: 62-67, 2011b.

GALAL, T. M. & SHEHATA, H. S. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution *Ecological Indicators*, 48: 244-251, 2015.

GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression - A Tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 185: 1-17, 1986.

GELADI, P. et al. Principal component analysis on multivariate images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 5(3): 209-220, 1989.

GILL, W.; RING, P.; HIGGINS, N.M.P. & JOHNSTON, P.M. Accumulation of heavy metals in a constructed wetland treating road runoff Laurence. *Ecological Engineering*, 70:133-139, 2014.

GUNAWARDANA, C.; GOONETILLEKE, A.; EGODAWATTA, P.; DAWES, L. & KOKOT, S. Source characterization of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere*, 87: 163–170, 2012.

HJORTENKRANS, D. S. T.; BERGBÄCK, BO. G. & AGGERUD, A. H. Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science & Technology*, 41: 5224-5230, 2007.

IARC - International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals in humans*, vol. 49, Chromium, Nickel and Welding, Lyon, 1990.

JONES JUNIOR, J. B. & CASE, V. W. Sampling handling, and analyzing plant tissue samples. In: WESTERMAN et al. (Eds.). *Soil testing and plant analysis*. Madison: SSSA Book, 1990. p. 389-427. (SSSA Book Series, 03).

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4th Edition, Taylor and Francis Group, LLC 2011.

KADI, M. W. “Soil Pollution Hazardous to Environment”: A case study on the chemical composition and correlation to automobile traffic of the roadside soil of Jeddah city, Saudi Arabia. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1280-1283, 2009.

KÄMPF, N.; CURI, N. & MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F. & ALLEONI, L. R. F. (Eds.). *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: conceitos básicos*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v1. 333-379 p.

KAYHANIAN, M.; FRUCHTMAN, B. D.; GULLIVER, J. S.; MONTANARO, C.; RANIERI, E. & WUERTZ, S. Review of highway runoff characteristics: Comparative analysis and universal implications. *Water Research*, 46: 6609-6624, 2012.

KLUGE, B.; WERKENTHIN, M. & WESSOLEK, G. Metal leaching in a highway embankment on field and laboratory scale. *Science of the Total Environment*, 493:495-504, 2014.

KUMAR, M.; FURUMAI, H.; KURISU, F & KASUGA, I. Tracing source and distribution of heavy metals in road dust, soil and soakaway sediment through speciation and isotopic fingerprinting. *Geoderma*, 211–212: 8–17, 2013.

LEE, C.S.L.; LI, X.D.; ZHANG, G.; LI, J.; DING, A.J. & WANG, T. Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—evidence of the long-range transport of air contaminants. *Atmospheric Environment*, 41(2): 432-447, 2007.

LEE, M.A.; DAVIES, L. & POWER, S. A. Effects of roads on adjacent plant community composition and ecosystem function: An example from three calcareous ecosystems. *Environmental Pollution*, 163: 273-280, 2012.

LIU, E.; YAN, t.; BIRCH, G. & ZHU, Y. Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of Chin. *Science of the Total Environment*, 476-477: 522–531, 2014.

LUILO, G.B.; OTHMAN, O. C. & MRUTU, A. Arsenic: A toxic trace element of public health concern in urban roadside soils in Dar es Salaam City. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(6): 1742-1749, 2014.

LUO, C.; LUI, C.; WANG, Y.; LIU, X.; LI, F.; ZHANG, G. & LI, X. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 48-490, 2011.



MAACK, R. & BODZIAK JUNIOR, C. Contribuição ao Conhecimento dos Solos dos Campos Gerais no Estado do Paraná. Arquivos de Biologia e Tecnologia. 1: 197-214, 1946.

MELO, V.F.; COSTA, L.M.; BARROS, N.F.; FONTES, M.P.F. & NOVAIS, R.F. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 19: 159-164, 1995.

MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 26: 29-41, 2002.

MELO, V. F. & WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. Química e Mineralogia do Solo. Parte I: conceitos básicos. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1: 427-504p.

MINEROPAR - Minerais do Paraná. Atlas geológico do estado do Paraná. Curitiba, 2004. 1 CD-ROM.

MINEROPAR - Minerais do Paraná S.A. Geoquímica de Solo - Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba: Mineropar, 2005. 2v.

MORCELLI, C. P. R.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SARKIS, J. E. S.; ENZWEILER, J.; KAKAZU, M. & SIGOLO, J. B. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. Science of the Total Environment, 345: 81-91, 2005.

MORO, R. de P. X. & NEVES, B.B.de B. Boletim Paranaense de Geociências. Editora UFPR, n. 55, p. 43-51, 2004.

MOURA, M. C. S. de; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C. & MOITA NETO, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. Química Nova, 29(3): 429-435, 2006.

MÜLLEROVÁ, J.; VÍTKOVÁ, M. & VÍTEK, O. The impacts of road and walking trails upon adjacent vegetation: Effects of road building materials on species composition in a nutrient poor environment. Science of the Total Environment, 409: 3839–3849, 2011.

NEHER, D.; ASMUSSEN, D. & LOVELL, S.T. Roads in northern hardwood forests affect adjacent plant communities and soil chemistry in proportion to the maintained roadside area. *Science of the Total Environment*, 449:320–327, 2013.

NOVAIS, R. F.; MELLO, J. W. V. Relação Solo-Planta. In: NOVAIS, R. F. et al. *Fertilidade do Solo*. Viçosa: Editora SBCS, 2007. p. 133-205.

ORDÓÑEZ, A.; ÁLVAREZ, R.; MIGUEL, De E. & CHARLESWORTH, S. Spatial and temporal variations of trace element distribution in soils and street dust of an industrial town in NW Spain: 15 years of study. *Science of the Total Environment*, 524–525: 93–103, 2015.

OZAKI, H.; WATANABE, I. & KUNO, K. As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan. *Geochemical Journal*, 38: 473 - 484, 2004.

PARKPIAN, P.; LEONG, S. T.; LAORTANAKUL, P. & THUNTHAISONG, N. Regional monitoring of lead and cadmium contamination in a tropical grazing land site, Thailand. *Environmental Monitoring*, 85:157–73, 2003.

PATHAK, H.; BHATNAGAR, K. & JAROLI, D.P. Physico-Chemical Properties of Petroleum Polluted Soil Collected From Transport Nagar (Jaipur). *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*, 1(3): 84-89, 2011. An Online International Journal Available at <http://www.cibtech.org/jls.htm>.

PERALTA-VIDEA, J.R.; LOPEZ, L.M.; NARAYAN, M.; SAUPE, G. & GARDEA-TORRESDEY, J. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41:1665-1677, 2009.

PEREIRA; A. A.; BORGES, J. D. & LEANDRO, W. M. Metais pesados e micronutrientes no solo e em folhas de *Brachiaria decumbens* às margens de rodovias. *Biosciense Journal*, Uberlândia, 26 (3): 347-357, 2010.

PERKIN-ELMER Corporation. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwalk, 1973.

PIERART, A.; SHAHID, M.; SÉJALON-DELMAS, N. & DUMAT, C. Antimony bioavailability: Knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *Journal of Hazardous Materials*, 289: 219- 234, 2015.

REMON, E.; BOUCHARDON, J.-L.; GUÉDARD, M. Le.; BESSOULE, J.-J.; CONORD, C. & FAURE, O. Are plants useful as accumulation indicators of metal bioavailability? *Environmental Pollution*, 175: 1- 7, 2013.

ROLLI, N.M.; KARALATTI, B.I. & GADI, S.B. Metal Accumulation Profile in Roadside Soils, Grass and Caesalpinia Plant Leaves: Bioindicators. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*, 5:6, 2015.

SAEEDI, M.; Li, L. Y. & SALMANZADEH, M. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228: 9-17, 2012.

SBCS - Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Humberto Gonçalves dos Santos. [et al.]. 3 ed. rev. ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2013. 353 p.

SCHERECK, E.; FOUCAULT, Y.; SARRET, G.; SOBANSKA, S.; CÉCILLON, L. & CASTREC-ROUELLE, M. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead. *Science of the Total Environment*, 427-428: 253–262, 2012.

SHINGGU, D. Y. Analysis of Roadside Dust for Heavy Metal Pollutants in Jimeta/Yola Adamawa State, Nigeria. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 4(6): 670-677, 2014.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; MOITA NETO, J. M.; MOURA, C. V. R. de. & MOURA, E. M. de. Determinação de metais em óleos lubrificantes provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. *Química Nova*, 33(9): 1863 – 1867, 2010.

SOLTANI, N.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; TAVAKOL, T.; LAHIJANZADEH, A. R.; JAAFARZADEH, N. & KERMANI, M. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of the Total Environment*, 505: 712–723, 2015.

SOUSA, D.M.G. de; MIRANDA, L.N. de. & LOBATO, E. Interpretação de análise de terra e recomendação de adubos fosfatados para culturas anuais nos Cerrados. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1987a. 7p. (EMBRAPA-CPAC. Comunicado Técnico, 51).

SUCHARA, I.; SUCHAROVA, J.; HOLA, M.; REIMANN, C.; BOYD, R.; FILZMOSER, P. & ENGLMAIER, P. The performance of moss, grass, and 1- and 2-year old spruce needles as bioindicators of contamination: A comparative study at the scale of the Czech Republic. *Science of the Total Environment*, 409: 2281–2297, 2011.

UEXKÜLL, O von. SKERFVING, S.; DOYLE, R. & BRAUNGART, M. Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production*, 13: 19-31, 2005.

ULRICH, A. E.; MALLEY, D.F. & WATTS, P.D. Lake Winnipeg Basin: Advocacy, challenges and progress for sustainable phosphorus and eutrophication control. *Science of The Total Environment*, Available online 21 October 2015.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oil. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>>. Acesso em: 01 Ago. 2014.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) Advanced Search. <[http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris\\_documents/documents/subst/0278\\_summary.pdf](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0278_summary.pdf)>. Acesso em 20 de Jan. de 2016.

VIARD, B.; PIHAN, F.; PROMEYRAT, S. & PIHAN, J. C. Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails. *Chemosphere*, 55: 1349–1359, 2004.

WAHSHA, M.; FONTANA, S.; NADIMI-GOKI, M. & BINI, C. Potentially toxic elements in foodcrops (*Triticumaestivum* L., *Zeamays* L.) grown on contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 147: 189–199, 2014.

WANG, S. & MULLIGAN, C. N. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, B138:459–470, 2006.

WANG., G.; YAN, X., ZHANG, F., ZENG, C. & GAO, D. Traffic-related trace element accumulation in roadside soils and wild grasses in the Qinghai–Tibet Plateau, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11 (1): 456–472. 2014.

WEI, B. & YANG, L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94: 99–107, 2010.

WEI, X.; GAO, B.; WANG, P.; ZHOU, H & LU, J. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112:186–192, 2015.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B. & WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environmental Pollution*, 189: 98-110, 2014.

WHO – World Health Organization. Regional Publications, European Series, No. 91. Air quality guidelines for Europe. 2 ed. 2000.

WINTHER, M. & SLENTØ, E. 2010: Heavy Metal Emissions for Danish Road Transport. National Environmental Research Institute, Aarhus University, Denmark. 99 pp. – NERI Technical Report no. 780. Disponível em:< <http://www.dmu.dk/Pub/FR780.pdf>>. Acesso em: 02 de fev. de 2016.

WISEMAN, C.L.S.; ZEREINI, F. & PUTTMANN, W. Traffic-related trace element fate and uptake by plants cultivated in roadside soils in Toronto, Canada. *Science of the Total Environment*, 442: 86–95, 2013.

YAFA, C & FARMER, J.G. A comparative study of acid-extractable and total digestion methods for the determination of inorganic elements in peat material by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 557: 296-303, 2006.

YAN, X.; ZHANG, F.; ZENG, C.; ZHANG, M.; DEVKOTA, L. P. & YAO, T. Relationship between Heavy Metal Concentrations in Soils and Grasses of Roadside Farmland in Nepal. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9: 3209-3226, 2012.

YANG, B. X.; YUAN, L. S. & DONG, L. X. Trace metals in soil, dust, and tree leaves of the urban environment, Guangzhou, China. *Chinese Science Bulletin*, V. 58.2: 222-230, 2013.

ZEREINI, F.; WISEMAN, C.L.S. & PUTTMANN, W. Changes in palladium, platinum, and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. *Environmental Science & Technology*, 41:451–6, 2007.

ZHAO, H. & LI, X. Risk assessment of metals in road-deposited sediment along an urbanerural gradient. *Environmental Pollution*, 174: 297 – 304, 2013.

## **CAPÍTULO II - HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM SOLOS AO LONGO DO TRECHO ENTRE CURITIBA E PONTA GROSSA – PR**

### **RESUMO**

Os poluentes orgânicos mais estudados relacionados às emissões do tráfego de veículos são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) devido a seus efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. O presente estudo avaliou a presença destes compostos nos solos contíguos a rodovia entre Curitiba e Ponta Grossa no Estado do Paraná. Foram coletadas amostras compostas de solos de 0 - 10 cm nas margens das rodovias em 20 sítios selecionados em duas estações (inverno e primavera) nas seguintes situações de máxima expectativa de aporte de HPAs: próximo às calhas coletoras e mananciais; pedágios; postos de combustível; postos da polícia rodoviária federal e associação com atividade de agricultura. As amostras foram extraídas em Soxhlet, concentradas em rotoevaporador e os 16 HPAs prioritários (USEPA) foram determinados por cromatografia gasosa (ISO 18287). As maiores concentrações de HPAs foram na estação da primavera. De modo geral, as concentrações totais de HPAs variaram de 1,4 a 27.297 mg kg<sup>-1</sup>. Os teores individuais de diversos HPAs foram muito superiores aos limites de qualidade estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014): Naftaleno: 15.633 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção: 0,7 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[a]Pireno: 4.900 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[g,h,i]Perileno: 1.479 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção: 0,57 mg kg<sup>-1</sup>; Antraceno: 1.237 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção: 0,3 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[a]Antraceno: 777 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção: 0,2 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[k]Fluoranteno: 904 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção: 0,8 mg kg<sup>-1</sup>; Indeno[1,2,3-cd]Pireno: 550 mg kg<sup>-1</sup>, valor de prevenção 0,4 mg kg<sup>-1</sup>. Os HPAs de 2 e 3 anéis predominaram nos solos no inverno e primavera sendo o Naftaleno o que mais se destacou. Houve maior estabilização de HPAs nos solos na primavera em relação ao inverno evidenciada pela correlação significativa entre HPAs e carbono orgânico total (COT). Os 7 HPAs carcinogênicos correlacionaram-se significativamente com o COT na primavera. As correlações significativas entre os HPAs individuais apontaram mesma fonte de origem desses poluentes. A Análise de Componentes Principais (ACP) apontou os locais de maior acúmulo de HPAs nos solos próximos à rodovia e estimou como fonte de HPAs a emissão veicular. As razões moleculares diagnósticas (MDR) para estimativa das prováveis fontes de HPAs apontaram para a queima de combustíveis fósseis (diesel e gasolina) como a principal fonte de contaminação.

**Palavras Chave:** Tráfego rodoviário. Contaminação do solo. Diesel. Gasolina. Naftaleno. ACP. Razão diagnóstica molecular.



## CHAPTER II – POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN SOILS ALONG THE HIGHWAY BETWEEN CURITIBA AND PONTA GROSSA – PR

### ABSTRACT

The most studied organic pollutants related to vehicle traffic emissions are the aromatic polycyclic hydrocarbons (PAHs), due to their toxic, carcinogenic and mutagenic effects. The current study evaluated the presence of these compounds in soils nearby the highway between Curitiba and Ponta Grossa in the State of Paraná. Composite soil samples were collected in the depth of 0-10 cm alongside the highway in 20 selected sites in two seasons (winter and spring) in the following conditions: nearby gutters and water supplies; tolls; petrol stations; federal road police station and agriculture areas. The samples were extracted in Soxhlet, concentrated in a rotary evaporator and the 16 priority PAHs (USEPA) were determined by gas chromatography (ISO 18287). The highest concentrations of PAHs were found during the spring time. In general, the total concentrations of PAHs varied from 1.4 to 27,297 mg kg<sup>-1</sup>. Individual amounts of several PAHs were higher than the limits established by Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014): Naphthalene: 15,633 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.7 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[a]Pyrene: 4,900 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.1 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[g,h,i]Perileno: 1,479 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.57 mg kg<sup>-1</sup>; Anthracene: 1,237 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.3 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[a]Anthracene: 777 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.2 mg kg<sup>-1</sup>; Benzo[k]Fluoranthene: 904 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.8 mg kg<sup>-1</sup>; Indene[1,2,3-cd]Pyrene: 550 mg kg<sup>-1</sup>, preventing value: 0.4 mg kg<sup>-1</sup>. The PAHs composed by 2 to 3 rings predominated in soils during the winter and spring, being Naphthalene the most outstanding. There was higher PAHs stabilization in soil during spring compared to winter according to the significant correlation between PHAs and total organic carbon (TOC). The seven carcinogenic PAHs significantly correlated to TOC in spring. The significant correlations among individual PAHs pointed to the same pollutant source. The Principal Component Analysis (PCA) indicated the sites with the highest amounts in soils next to the highway and estimated as PAHs source the vehicle emissions. Molecular Diagnose Ratio (MDR) for the estimation of probable sources of PAHs pointed to the burning of fossil fuels (diesel and gasoline) as being the main source of contamination.

**Keywords:** Road traffic. Soil contamination. Diesel. Gasoline. Naphthalene. PCA. Molecular diagnose ratio.

## 2.1 INTRODUÇÃO

O modal rodoviário de transporte é o que mais cresce no Brasil em detrimento de outros como o ferroviário e aquaviário que, em um país com dimensões continentais, poderiam ter maior expressão. Este é um quadro que potencializa os transportes rodoviários como fontes de poluentes para o ambiente (MMA, 2011).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são os principais poluentes do petróleo e os poluentes orgânicos relacionados ao tráfego mais estudados em todo o mundo devido a sua elevada toxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade e persistência no ambiente (ATSDR, 1995; IARC, 2010; Clément et al., 2015). As principais fontes de HPAs nas rodovias são a queima de combustível fóssil, o desgaste de pneus, dos freios e da pista, e a manutenção do asfalto. Estes compostos chegam até os solos, corpos d'água e plantas no entorno das rodovias principalmente através da deposição atmosférica e águas de escoamento superficial da pista (Yunker et al., 2002; Zhang et al., 2008; Zhang et al., 2015).

Outras fontes potenciais de HPAs, sem influência direta do tráfego rodoviário, que promovem sua ampla distribuição no ambiente são: a fabricação de cimento, fabricação de pneus e borracha, indústria petroquímica, indústria de betume e asfalto, produção de alumínio (processo Söderberg), produção de coque, creosoto, a incineração de resíduos, queima agrícola, lodos de esgoto e alimentos defumados (CCME, 2010; IARC, 2010; Peng et al., 2011; Devi et al., 2016).

Além das citadas fontes antropogênicas, os HPAs são introduzidos no ambiente por fontes naturais como vulcões, queima natural de florestas e síntese por microrganismos (IARC, 2010). Porém, a fonte antropogênica é majoritariamente responsável pela presença destes compostos no ambiente e a queima de combustíveis fósseis é a fonte de maior periculosidade (Yunker et al., 2002; Ravindra et al., 2008). As fontes antropogênicas de HPAs podem ser divididas em petrogênicas e pirogênicas. As fontes petrogênicas incluem o petróleo não queimado e seus produtos (gasolina, querosene, diesel e óleo lubrificante), enquanto as fontes pirogênicas incluem produtos de combustão (queima incompleta de materiais orgânicos e de combustíveis fósseis, combustão do motor veicular, fundição, resíduos incineradores, etc.).

Há mais de 100 diferentes HPAs identificados, mas apenas 16 deles (Tabela 1) foram classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) como poluentes prioritários, principalmente com base em sua toxicidade e frequência de exposição a seres

humanos (USEPA, 2014): Naftaleno (Naf); Acenafteno (Ace); Acenaftileno (Aci); Antraceno (Ant); Fenantreno (Fen); Fluoreno (Flu); Fluoranteno (Fla); Benzo[a]Antraceno (BaA); Criseno (Cris); Pireno (Pir); Benzo[a]Pireno (BaP); Benzo[b]Fluoranteno (BbF); Benzo[k]Fluoranteno (BkF); Dibenzo[a,h]Antraceno (DahA); Benzo[g,h,i]Perileno (BghiP); Indeno[1,2,3-cd]Pireno (InP). Segundo a classificação da IARC (2015), o DahA e BaA são prováveis carcinógenos humanos (Grupo 2A); BbF, BkF, Cris e InP são possíveis carcinógenos humanos (Grupo 2B) e o BaP, que é o mais estudado e o mais tóxico de todos os HPAs, é comprovadamente cancerígeno humano (Grupo I) e é utilizado como indicador da presença de outros HPAs no ambiente. Desta forma, os sete HPAs potencialmente carcinogênicos para seres humanos são BaA, BbF, BaP, BkF, DahA, Cris e InP ( $\Sigma_{7\text{Car}}\text{HPAs}$ ).

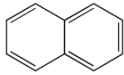
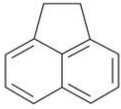
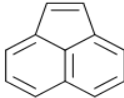
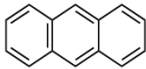
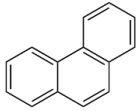
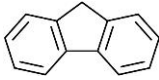
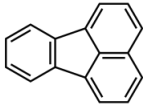
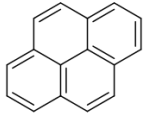
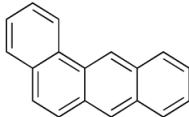
Os HPAs são formados por átomos de hidrogênio e carbono com dois ou mais anéis aromáticos condensados. A estrutura molecular vinculada à massa molecular dos HPAs são determinantes de algumas de suas propriedades físicas e químicas mais importantes como solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição em carbono ( $K_{oc}$ ), coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e constante da Lei de Henry (Tabela 1).

A solubilidade em água influencia o potencial de distribuição do contaminante no solo e representa a máxima concentração de um composto dissolvido na água, a uma dada temperatura. Quanto maior a solubilidade em água, maior a tendência de lixiviação e contaminação de aquíferos. Em geral, a solubilidade dos HPAs diminui com aumento do número de anéis benzênicos.

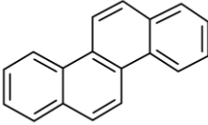
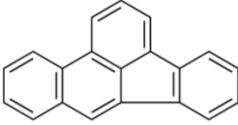
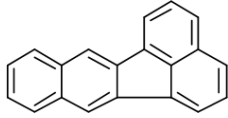
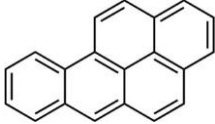
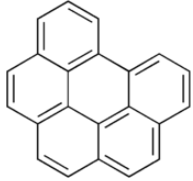
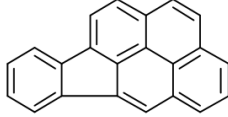
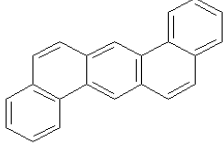
Quanto maior a pressão de vapor, maior a tendência do contaminante estar no estado gasoso. Devido a sua baixa pressão de vapor, HPAs com mais de quatro anéis benzênicos não permanecem durante longo tempo no ar como moléculas gasosas, condensam-se e tornam-se adsorvidas nas partículas de fuligem e cinzas (Baird, 2002).

O  $K_{oc}$  consiste na razão entre a concentração do contaminante adsorvido ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto para se ligar a matéria orgânica em solos e sedimentos. Quanto menor o valor de  $K_{oc}$ , maior será a concentração do contaminante na solução do solo. O  $K_{ow}$  é a medida de como uma substância química se distribui entre dois solventes imiscíveis: água (solvente polar) e octanol (solvente apolar). Quanto maior o  $K_{ow}$ , maior a tendência do contaminante de se fixar no octanol em lugar de permanecer na água, sendo o octanol usado como um substituto de lipídios (gordura). Assim, é um número sem unidade definida com valor dependente da temperatura (D'Agostinho, 2006).

Tabela 1. Principais propriedades físicas e químicas dos HPAs (ATSDR, 2015).

HPAs	Estrutura	Massa molecular (u)	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	Pressão de Vapor (mm Hg)	Constante de Henry (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Log Kow	Log Koc
Naftaleno		128	31,7	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	3,36	2,7 a 3,0
Acenafteno		154	3,9	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	3,92	3,3 a 3,6
Acenaftileno		152	16,1	$9,12 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	3,9 a 4,1	3,75
Antraceno		178	0,043 a 0,075	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$ a $6,5 \cdot 10^{-5}$	4,45 a 4,55	4,2 a 4,4
Fenantreno		178	1,115	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$	4,46 a 4,55	3,4 a 4,3
Fluoreno		166	1,9	$6,33 \cdot 10^{-3}$ a $8,42 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-4}$	4,18	3,45 a 3,95
Fluoranteno		202	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$ a $1,6 \cdot 10^{-5}$	4,95	4,62
Pireno		202	1,35	$2,45 \cdot 10^{-6}$ a $4,59 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,88 a 5,18	4,6 a 5,1
Benzo[a] Antraceno		228	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-8}$  $1,05 \cdot 10^{-7}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	5,7	5,3

“continuação”

HPAs	Estrutura	Massa molecular (u)	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	Pressão de Vapor (mm Hg)	Constante de Henry (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Log Kow	Log Koc
Criseno		228	2,0.10 <sup>-3</sup> a 6,3.10 <sup>-3</sup>	6,23.10 <sup>-9</sup>	9,46.10 <sup>-5</sup>	5,7	5,1
Benzo[b] Fluoranteno		252	1,5.10 <sup>-3</sup>	5,0.10 <sup>-7</sup>	1,11.10 <sup>-4</sup>	6,2	5,2
Benzo[k] Fluoranteno		252	8,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-9</sup>	8,29.10 <sup>-7</sup>	6,2	4,3
Benzo[a] Pireno		252	1,6.10 <sup>-3</sup>	5,49.10 <sup>-9</sup>	1,13.10 <sup>-6</sup>	5,97 6,11 6,58	6,0 a 6,7
Benzo[g,h,i] Perileno		276	2,6.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-10</sup>	1,41.10 <sup>-7</sup>	6,7	5,61
Indeno[1,2,3-c,d]Pireno		276	2,2.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-10</sup>	1,6.10 <sup>-6</sup>	6,6	6,2
Dibenzo[a,h] Antraceno		278	2,49.10 <sup>-3</sup>	1,0.10-10	1,6.10 <sup>-6</sup>	6,6	6,2

O coeficiente da Lei de Henry expressa a razão entre as concentrações da substância no ar e na água no estado de equilíbrio e é utilizado como um indicador de potencial químico para volatilizar (ATSDR, 1995).

Os HPAs de baixa massa molecular (BMM) são: Naf (128,17 u), A (178,23 u), Ace (154,21 u), Aci (152,20 u), Fen (178,23 u); Flu (166,22 u); Fla (202,26 u) e Pir (202,26 u).

Enquanto o BaA (228,29 u), Cris (228,29 u), BaP (252,32 u), BbF (252,32 u), BkF (252,32 u), DahA (278,32 u), BghiP (276,32 u) e InP (276,30 u) são de alta massa molar (AMM). Em geral, com o aumento do número de anéis na estrutura dos HPAs e, portanto de sua massa molecular, diminui sua solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry e aumenta o coeficiente de partição em carbono e coeficiente de partição octanol-água. Desta forma, aumenta a tendência destes compostos permanecerem fortemente ligados aos materiais particulados, solos e sedimentos através de processos de adsorção ( $K_{oc}$ ), e de bioacumulação devido à afinidade por matrizes ricas em lipídeos ( $K_{ow}$ ). De modo geral, com o aumento do número de anéis aumenta a toxicidade e carcinogenicidade dos HPAs. Como exemplo, o naftaleno (Naf) (baixa massa molecular - 128 u), é o menos tóxico dos 16 HPAs, apresenta a maior solubilidade em água ( $31 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), maior pressão de vapor ( $10,4 \text{ Pa}$ ), ou seja, é comum ser achado na fase vapor. Por outro lado, o benzo[a]pireno (BaP), de maior massa molecular (252 u), é o mais tóxico, com baixa solubilidade em água ( $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ ) e pressão de vapor ( $7,3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ ). O BaP, é comumente encontrado condensado na fase particulada (ATSDR, 1995).

Nas emissões atmosféricas, os HPAs podem estar presentes na fase gasosa e particulada ou em ambas as fases. Essa partição vai depender de suas propriedades físicas e químicas e de fatores como composição, tamanho de partícula, quantidade de material particulado, temperatura e pressão de vapor. Em geral, os HPAs com dois a três anéis na estrutura são emitidos preferencialmente na fase gasosa; os que têm quatro anéis podem estar tanto na fase gasosa como na fase particulada; os que têm cinco ou mais anéis são emitidos preferencialmente na fase particulada (Wu et al., 2006; Yu & Yu, 2011).

A qualidade e quantidade de HPAs lançados ao ambiente pelos veículos automotores é função do tipo de motor, carga e idade, tipo de combustível, queima de óleo lubrificante e no modo de condução (Ravindra et al., 2008; Claxton, 2015). Em motores veiculares a queima incompleta de combustíveis a altas temperaturas ( $> 500^\circ\text{C}$ ) promove a quebra de ligações químicas na estrutura de compostos orgânicos formando radicais livres (pirólise) que se recombina (pirossíntese) para formar os HPAs e outras estruturas aromáticas condensadas.

Os HPAs também podem se formar a temperaturas mais baixas se o período de aquecimento for maior (Ravindra et al., 2008). Este processo está aliado à produção de fuligem (condensação de pequenas partículas voláteis na fase gasosa) composta principalmente por grafite que é formado por minúsculos cristais cada qual composto por camadas planares de átomos de carbono sobrepostas, todas constituídas de anéis benzênicos

condensados. Dessa forma, o grafite também é um HPA (Schmidt & Noack, 2000; Baird, 2002).

Considerando os efeitos deletérios ao homem, a persistência e ampla distribuição dos HPAs no ambiente, torna-se imprescindível em estudos ambientais de diagnósticos e de mitigação de impactos, determinar as prováveis fontes de HPAs no ambiente. A Razão Diagnóstica Molecular (MDR) é a ferramenta mais comum que tem sido utilizada para esta finalidade, e consiste na razão entre as concentrações de HPAs com propriedades semelhantes (massa molecular, pressão de vapor, solubilidade em água, coeficientes de partição) e que tipicamente retêm a mesma concentração relativa no meio ambiente como nas suas fontes. Como exemplo, Yunker et al.(2002) propuseram que para a relação [Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno)] menor que 0,4, trata-se de fonte petrogênica (lubrificantes, óleo cru, querosene, diesel); entre 0,5 e 0,4, de fonte pirolítica por combustão de gasolina, querosene e diesel, e maior que 0,5 de fonte pirolítica por queima de alcatrão de carvão, madeira e florestas. Portanto estas razões podem ser aplicadas pra distinguir entre HPAs s originados do tráfego rodoviário e de outras fontes (Ravindra et al., 2008). Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), Análise de Componentes Principais (ACP) e Fatoração de Matriz Positiva (PMF) têm sido utilizadas como ferramentas complementares para um diagnóstico mais preciso das contaminações ambientais (Budzinski et al., 1997; Sofowote et al., 2008; Ravindra et al. 2008; Zhang et al., 2015).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação dos solos por HPAs (Naf, Ace, Aci, A, Fen, Flu, Fla, BaA, Cris, Pir, BaP, BbF, BkF, DahA, BghiP, IP) em pontos estratégicos às margens da rodovia entre Curitiba e Ponta Grossa no Paraná.

## **2.2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.2.1 ÁREA DE ESTUDO**

A área de estudo está descrita na seção 2.1 do Capítulo I deste trabalho.

### **2.2.2 AMOSTRAGEM DOS SOLOS**

As coletas foram feitas em 2013 em duas estações do ano: inverno e primavera. De acordo com dados da SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná), nos dias da coleta na



estação de inverno (dias 27-07 e 28-07) registrou-se precipitação máxima de 1,4 mm com temperatura mínima de  $-1,2^{\circ}\text{C}$  e temperatura máxima de  $17,6^{\circ}\text{C}$ . Sendo que nos três dias antes das coletas, a precipitação média foi de 7,2 mm e a temperatura mínima (média) foi de  $11,4^{\circ}\text{C}$  e a temperatura máxima (média) foi de  $22,1^{\circ}\text{C}$  no trecho entre Curitiba e Ponta Grossa.

Na coleta de primavera (dias 8-10 e 9 -10) o tempo estava seco, sem precipitação e temperatura mínima de  $6,1^{\circ}\text{C}$  e temperatura máxima de  $23^{\circ}\text{C}$ . Sendo que nos três dias antes das coletas, a precipitação média foi de 0,2 mm a temperatura média mínima foi de  $9,4^{\circ}\text{C}$  e a temperatura média máxima foi de  $20,2^{\circ}\text{C}$  entre as duas cidades.

As amostras de solo foram coletadas a uma distância de 1 a 5 m da rodovia, tomando-se quatro amostras simples de solo na profundidade de 0 a 10 cm com auxílio de enxadão. As amostras simples foram homogeneizadas, resultando em uma amostra composta de 1 kg para cada ponto de coleta ao longo das rodovias entre Curitiba e Ponta Grossa, totalizando 42 amostras (21 amostras para cada estação) (Capítulo I - Tabela 1). A seleção dos pontos se baseou na máxima expectativa de aporte de HPAs ao longo do trecho estudado: próximo das calhas coletoras e mananciais; pedágios; postos de combustível; postos da polícia rodoviária federal e associação com atividade agricultura à jusante da rodovia (Capítulo I - Tabela 1). A notação numérica adotada para os pontos de coleta foi: 1, 2, 3, 4, 5i (terço inferior de talude) e 5s (terço superior de talude), 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 21, 23 e 24. Foram conservadas em sacos de polietileno 300 g de cada amostra de solo das duas épocas de amostragem a  $-20^{\circ}\text{C}$  para análise dos 16 HPAs prioritários (USEPA, 2014).

Nas proximidades da rodovia no trecho estudado preponderam campos, agricultura e a industrialização que existe é majoritariamente relacionada com o beneficiamento de grãos e laticínios na região da cidade de Ponta Grossa.

### 2.2.3 ANÁLISE QUÍMICA E TEXTURAL DOS SOLOS

Seção 2.3 do Capítulo I deste trabalho.

### 2.2.4 DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

Para o procedimento de extração dos 16 HPAs, as amostras de solo foram deixadas a temperatura ambiente para descongelamento. Em seguida, foram adicionadas quantidade crescentes de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro P.A à 10 g de amostra de solo, suficiente para retirada da

umidade. Esta mistura foi transferida para papel filtro e adicionados 25  $\mu\text{L}$  da solução estoque ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) dos HPAs deuterados, que após ser enrolado na forma de cartucho, foi inserido no extrator Soxhlet. A extração dos HPAs foi realizada com 150 mL de diclorometano em balão de fundo chato acoplado ao Soxhlet em refluxo por 4h (Conforme resultados da validação do método, 4h foram suficientes para extrair os HPAs). A temperatura da manta foi mantida em  $80^{\circ}\text{C}$  e após resfriamento ambiente, o extrato foi reduzido a 1mL em rotoevaporador a  $50^{\circ}\text{C}$  (Figura 1). As amostras foram diluídas em balão volumétrico de 25mL (diluição de 25x) e os resultados apresentados consideraram essa diluição. Não houve necessidade de realizar clean up das amostras para eliminar interferentes, pois o método de detecção utilizado na cromatografia foi o de espectrometria de massas no modo SIM (selected ion monitoring) a partir dos íons específicos de cada HPAs.

Foram preparadas curvas de calibração a partir de uma solução estoque ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  dos 16 HPAs) com diclorometano nas seguintes concentrações ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ): 0,2 ; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 e adicionados 25  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  de padrão interno dos HPAs deuterados: Acenafteno-d10; Antraceno-d10; Criseno-d12; Perileno-d12. Para a verificação da curva de calibração, foi injetado no cromatógrafo 0,3 e 2,7  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de um padrão de HPAs (alíquotas da solução estoque de  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  + 25  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  de padrão interno deuterado). O limite de detecção (LD) para cada composto foi de  $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ .



Figura 1. Extração de HPA's no Laboratório de Cromatografia do SENAI-CIC

A validação do método foi realizada pelo Laboratório de Cromatografia do Instituto SENAI de Tecnologia em Meio Ambiente e Química utilizando Material de Referência Certificado (MRC) HPAs - Sandy Loam Soil N° CRM172-100G, lote 013043 – Marca Fluka RTC. Foram preparadas 10 replicatas do MRC e os resultados obtidos estão na Tabela 2.

A determinação dos HPAs foi realizada no Cromatógrafo Gasoso - CG Agilent 7890A com detector de espectrometria de massas (TriploQuadrupolo) modelo 7000 equipado com

coluna cromatográfica com fase estacionária 5% Fenil, 95 % Dimetilpolisiloxano de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste foi o hélio. A programação de temperatura do forno foi como segue: temperatura inicial da coluna de 70°C aumentando a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> até 220°C por 1 min, em seguida aumentado a temperatura a uma taxa de 15°C min<sup>-1</sup> até 300°C por 6 min. A temperatura do injetor foi 280°C e 2 µL do extrato foi injetado no modo splitless. A temperatura do transferline foi mantida em 290°C e o tempo de corrida cromatográfica foi de 27 min. O fluxo de gás de arraste na coluna foi de 1,2 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados foram obtidos em software Mass Hunter Workstation Software Quantitative Analysis for QQQ conforme procedimento PEQ-010 CG-MS/MS Agilent TriploQuadrupolo.

Tabela 2. Resultados obtidos para o estudo de recuperação dos HPAs nas amostras certificadas

<b>Analito</b>	<b>Precisão CV % <sup>(1)</sup></b>	<b>Exatidão Recuperação %</b>
Acenafetileno	7,64	102,75
Acenafteno	2,66	99,80
Antraceno	1,55	97,95
Benzo(a)Antraceno	3,16	95,55
Benzo(a)Pireno	3,25	95,05
Benzo(b)Fluoranteno	2,54	95,65
Benzo(k)Fluoranteno	5,88	105,80
Benzo(g,h,i)Perileno	0,86	95,45
Criseno	3,06	95,00
Dibenzo(a,h)Antraceno	5,08	96,15
Fenantreno	6,31	106,45
Fluoranteno	3,38	95,50
Fluoreno	5,57	105,35
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	3,87	100,80
Naftaleno	2,00	101,35
Pireno	1,96	95,55

(1) CV = Coeficiente de Variação (desvio padrão/média)

## 2.2.5 TRATAMENO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os resultados obtidos a partir do conjunto de dados analíticos (concentrações dos 16 HPAs) foram configurados em uma matriz multidimensional submetida à análise de componentes principais (ACP) após o pré-processamento dos dados por autoescalamento. Este procedimento possibilita diminuir as diferenças de magnitude entre as variáveis (Geladi et al., 1989). A ACP foi realizada no “software” MATLAB 9.0 utilizando o pacote “PLS Toolbox 3.0”.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NOS SOLOS

Para as amostras de inverno as concentrações totais de HPAs ( $\Sigma_{16}$ HPAs) nos solos variaram de 1,4 a 15.318 mg kg<sup>-1</sup> de solo (Tabela 3). Para as amostras de primavera, as concentrações totais de HPAs ( $\Sigma_{16}$ HPAs) nos solos tiveram maior teor máximo (Figura 2), variando de 401 a 27.297 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 4). As mais baixas concentrações dos HPAs na estação de inverno em relação à primavera (Figura 2) podem estar relacionadas com a maior umidade e lixiviação na época de coleta de inverno. Kumar & Kothiyal (2011) de forma análoga, encontraram concentrações mais elevadas de HPAs no outono em relação ao inverno, e atribuíram ao fato o clima seco e fresco com alta concentração de material particulado (adsorvente de HPAs) no outono que se deposita em solos próximos as rodovias. Contudo outros fatores, além da precipitação, estão controlando os teores de HPAs nos solos. Nas amostras 7, 9, 13 e 21 houve uma inversão, com maiores teores totais de HPAs na coleta de inverno (Figura 2). Por motivo desconhecido, especialmente nos pontos 7 e 13, houve uma deposição muito mais intensa de HPAs no inverno, o que superou o efeito de diluição dessa estação mais chuvosa. Essas oscilações nos teores totais de HPAs entre pontos de coletas e estações do ano reforçam a natureza complexa de fontes e drenos de contaminações ao longo de um trecho de mais de 120 km de extensão. O ponto 23, de máxima acumulação de  $\Sigma_{16}$ HPAs, encontra-se ao final de uma longa rampa e com intensa captação de água de escoamento superficial da pista. Entre os solos e sedimentos hidromórficos (pontos 3, 4, 9, 11 e 21), o solo 4 acumulou maiores quantidades de  $\Sigma_{16}$ HPAs na primavera. Esse é o ponto

hidromórfico com menor saturação de água, o que favoreceu a concentração de HPAs na estação menos chuvosa.

O carbono orgânico total do solo (COT), importante parâmetro que determina a sorção, sequestro e destino de HPAs nos solos (Zhou et al., 2014; Wilcke, 2000), variou de 5 a 88 g kg<sup>-1</sup> no inverno e de 5 a 96 g kg<sup>-1</sup> na primavera (Tabelas 4 e 5 – Capítulo I). No entanto, a correlação entre COT e HPAs individuais e totais ( $\Sigma_{16}$ HPAs) para o inverno foi desprezível (Tabela 5), mas houve forte correlação positiva ( $r > 0,7$ ) entre COT e o  $\Sigma_{16}$ HPAs e alguns HPAs individuais na primavera (Tabela 6). A falta de correlação entre os HPAs individuais e totais ( $\Sigma_{16}$ HPAs) com COT no inverno, pode estar indicando que o equilíbrio físico-químico de adsorção entre eles (HPAs e COT) ainda não foi atingido, como observado por outros autores (Jiang et al., 2009; Wang et al., 2013; Wang et al., 2015b) que atribuíram esse fato às entradas contínuas e recentes destes poluentes nos solos. Devido a entradas pontuais (um determinado ponto com maior COT ainda não foi contaminado ou a contaminação foi em menor nível) dos HPAs tem-se a tendência das correlações com o COT e demais características físicas e químicas dos solos não serem expressivas. Para ampliar as correlações, em todo o trecho rodoviário estudado, as fontes e níveis de entradas de poluentes deveriam ser homogêneas (o que não ocorre) para permitir a atuação diferenciada das características de cada solo. Com essa lógica, a dispersão dos poluentes na primavera foram mais intensas e as contaminações foram mais homogêneas (maiores correlações entre HPAs e COT) em relação ao inverno.

Não houve correlação entre os HPAs e os demais atributos químicos e texturais dos solos o que também é reflexo da heterogeneidade de vários fatores ao longo das rodovias, como geologia, relevo, clima, ambiente de deposição de sedimentos e fontes de contaminação pontual e difusa. De modo geral houve correlação significativa entre os HPAs individuais e fortes correlações entre os HPAs de alta massa molar (AMM) com os de baixa massa molar (BMM) (Tabelas 5 e 6), o que sugere que os HPAs se originaram de fontes semelhantes, tanto no inverno, como na primavera (Wang et al., 2003). Considerando as emissões veiculares, os HPAs de BMM estão mais associados com a queima de diesel enquanto os HPAs de AMM como BaP e DahA, estão mais associados com a queima de gasolina (Kahlili et al., 1995; De Abrantes et al., 2004; Ravindra et al., 2008). As correlações significativas entre isômeros como, por exemplo, BaP vs BbF; Cris vs BaA; também sugerem a mesma origem para estes poluentes. Não houve correlação significativa entre os sete HPAs carcinogênicos e COT para

as amostras de inverno, mas para as amostras de primavera houve correlação ( $r = 0,66$ ) (Tabelas 5 e 6) supondo maior retenção destes HPAs no solo nesta época.

Tabela 3. Concentração individual e total dos HPAs ( $\Sigma_{16}$ HPAs) nas amostras de solo coletadas no inverno.

Am.	Aci	Ace	Ant	BaA	BbF	BghiP	BkF	BaP	Cris	DahA	Flu	InP	Fen	Fla	Naf	Pir	$\Sigma_{16}$ HPAs
mg kg <sup>-1</sup>																	
P1	271,0	24,1	6,9	12,3	13,9	12,5	24,2	12,8	3,5	2,2	138,6	30,5	0,9	7,6	728,7	8,1	1297,5
P2	0,2	0,1	0,6	1,8	1,2	3,3	2,0	1,2	0,7	0,6	0,2	0,4	0,2	0,8	0,4	1,9	15,4
P3	185,8	31,6	21,1	7,2	7,2	17,9	12,6	6,3	2,1	3,9	180,1	11,7	2,7	16,6	551,9	19,7	1078,3
P4	nq	nq	nq	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	nq	nq	0,2	nq	0,2	nq	0,2	1,4
P5i	25,6	4,1	26,6	19,1	25,7	7,7	44,9	19,2	7,2	2,7	23,5	12,9	2,7	17,0	100,1	25,7	364,4
P5s	15,7	3,0	6,7	3,1	3,7	5,2	3,7	3,0	1,4	0,9	19,0	1,1	0,6	5,0	84,3	4,9	161,3
P6	31,0	1,7	14,1	45,5	34,1	114,9	59,5	36,3	10,6	20,1	12,6	34,9	1,7	12,6	60,5	24,2	514,3
P7	1436,3	59,2	293,2	430,9	96,3	1478,8	402,8	327,4	80,8	216,3	313,3	550,0	408,4	204,3	3706,4	461,8	10466,2
P8	0,2	0,1	0,3	1,4	1,2	3,0	2,0	1,0	0,6	0,7	0,2	1,0	0,2	0,4	0,3	0,6	13,1
P9	910,8	151,4	445,1	268,0	50,0	83,8	160,9	193,3	95,1	15,4	417,1	1141,6	63,3	397,9	2922,5	866,6	8182,8
P11	102,6	17,3	116,4	84,8	14,7	133,7	56,7	50,1	19,7	35,9	96,7	61,0	21,9	80,5	219,1	207,5	1318,7
P12	12,1	2,8	0,2	16,2	7,3	28,1	21,8	15,9	4,0	9,9	8,8	13,6	0,3	nq	30,4	0,1	171,4
P13	475,4	2,7	151,2	179,7	574,8	52,5	218,7	2363,4	211,0	4,3	127,8	89,2	210,6	159,3	10034,2	463,4	15318,0
P14	193,3	50,2	48,6	46,6	50,8	120,1	91,6	70,2	35,9	22,9	96,7	117,7	8,5	52,4	277,2	49,5	1332,1
P16	201,8	14,1	39,6	10,7	10,4	31,1	18,2	9,3	2,8	4,5	67,7	14,5	4,8	28,8	615,0	42,7	1115,8
P17	142,9	28,0	34,2	4,4	11,0	12,7	15,6	5,6	1,0	2,6	121,2	8,4	3,3	20,7	301,5	22,6	735,7
P18	0,2	0,2	0,4	1,2	0,9	5,0	1,2	1,8	0,6	0,9	0,2	4,1	0,3	0,4	0,6	0,6	18,4
P19	140,6	25,2	12,1	132,8	58,9	39,8	235,2	150,9	39,3	3,3	89,2	21,9	1,7	8,6	269,2	10,0	1238,7
P21	216,1	56,7	69,0	12,2	10,1	50,4	19,9	12,5	3,2	7,4	250,7	32,0	6,3	42,4	755,6	43,2	1587,4
P23	2101,2	7,2	201,8	432,7	281,9	79,1	492,1	73,8	142,3	37,0	21,3	37,0	24,6	143,6	7246,0	220,7	11542,0
P24	666,0	90,9	181,6	74,0	31,4	92,8	112,1	75,8	14,2	14,4	206,2	39,3	35,5	120,2	2019,6	228,4	4002,4

NOTA: Aci: acenafetileno; Ace: acenaftneo; Ant = antraceno; BaA: benzo[a]antraceno; BghiP: benzo[g,h,i]perileno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BaP: benzo[a]pireno; Cris: criseno; DahA: dibenzo[a,h]antraceno; Flu: fluoreno; InP: indeno[1,2,3-c,d]pireno; Fen:fenantreno; Fla: fluoranteno; Naf: naftaleno; Pir: pireno; nq: abaixo do limte de quantificação.

Tabela 4. Concentração individual e total dos HPAs ( $\Sigma_{16}$ HPAs) nas amostras de solo coletadas na primavera.

Am.	Aci	Ace	Ant	BaA	BbF	BghiP	BkF	BaP	Cris	DahA	Flu	InP	Fen	Fla	Naf	Pir	$\Sigma_{16}$ HPAs
mg kg <sup>-1</sup>																	
P1	4,7	0,8	6,2	28,4	49,4	57,4	86,2	28,0	7,8	12,8	72,4	30,5	76,2	73,0	2252,6	58,8	2845,1
P2	1955,6	67,3	1237,5	776,6	517,8	1179,7	903,8	731,2	183,4	124,9	487,8	319,0	134,4	992,5	4132,3	2572,9	16316,8
P3	68,7	13,1	10,5	12,5	7,3	79,4	25,3	14,0	3,4	19,4	61,8	33,7	1,4	6,3	1726,9	10,6	2094,3
P4	4474,2	21,9	399,8	352,3	77,6	538,6	329,5	310,9	60,8	91,7	1035,4	55,0	54,4	270,3	10074,2	790,3	18936,7
P5i	185,2	32,7	74,3	27,6	55,8	72,0	97,5	92,8	12,0	12,6	160,0	31,0	9,6	39,7	884,8	58,3	1845,7
P5s	25,9	159,8	3,7	14,7	356,0	2,5	621,5	856,7	7,5	1,6	20,6	4,3	44,0	16,1	79,2	17,4	2231,2
P6	534,5	2,9	90,8	141,1	114,8	134,7	200,4	124,6	28,1	26,7	18,1	38,6	126,4	111,4	1762,3	175,4	3631,0
P7	253,1	3,5	143,6	21,9	14,6	nq	37,9	31,6	9,1	nq	155,2	nq	1,4	106,6	387,5	117,8	1283,9
P8	3036,7	36,9	144,0	687,2	1319,6	183,6	268,6	4900,2	141,2	39,6	86,9	137,3	83,0	74,0	5840,5	139,7	17119,0
P9	106,1	39,3	601,2	726,2	199,4	238,3	652,1	1256,0	468,9	171,3	100,4	259,6	137,3	361,9	374,4	797,8	6490,2
P11	326,4	47,6	51,1	44,7	48,0	172,1	83,7	45,7	10,3	25,9	282,9	111,6	6,2	32,7	1073,0	50,8	2412,6
P12	80,7	13,4	35,8	29,5	7,3	111,3	74,1	31,1	5,7	22,4	53,5	38,5	7,7	23,4	257,4	35,6	827,3
P13	176,2	9,5	298,2	91,9	89,2	43,2	99,6	237,4	57,7	9,0	53,1	42,8	415,5	231,2	407,9	662,9	2925,4
P14	529,1	4,2	105,4	83,5	68,3	21,0	162,9	134,0	45,6	7,4	147,8	358,4	51,1	101,2	986,0	132,5	2938,2
P16	1233,5	74,5	100,1	218,8	263,7	228,0	460,4	245,2	60,1	23,5	338,6	134,6	12,9	67,3	4286,7	100,6	7848,5
P17	155,7	23,4	32,8	33,1	42,6	nq	27,2	27,2	8,6	nq	93,0	nq	45,7	40,2	674,7	41,8	1245,9
P18	55,1	10,9	14,5	3,1	7,7	65,3	2,8	25,4	6,8	11,9	33,7	25,1	1,8	11,2	96,2	29,7	401,3
P19	190,4	21,5	127,5	104,6	149,7	41,5	259,7	82,5	28,1	6,6	101,7	3,8	14,8	169,2	762,1	159,8	2223,3
P21	77,5	14,1	70,6	31,5	37,7	83,3	65,8	22,9	8,7	8,0	58,3	53,6	98,4	98,4	149,0	90,6	968,3
P23	4219,8	193,4	322,8	314,3	630,1	32,2	260,1	3280,7	369,1	35,4	729,4	25,0	449,5	321,4	15633,4	480,7	27297,4
P24	1450,1	285,8	158,8	73,6	87,2	383,8	152,3	1742,7	86,4	43,7	25,7	174,7	221,2	158,0	5802,7	286,2	11132,7

NOTA: Aci: acenafetileno; Ace: acenaftneo; Ant = antraceno; BaA: benzo[a]antraceno; BghiP: benzo[g,h,i]perileno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BaP: benzo[a]pireno; Cris: criseno; DahA: dibenzo[a,h]antraceno; Flu: fluoreno; InP: indeno[1,2,3-c,d]pireno; Fen:fenantreno; Fla: fluoranteno; Naf: naftaleno; Pir: pireno; nq: abaixo do limte de quantificação.



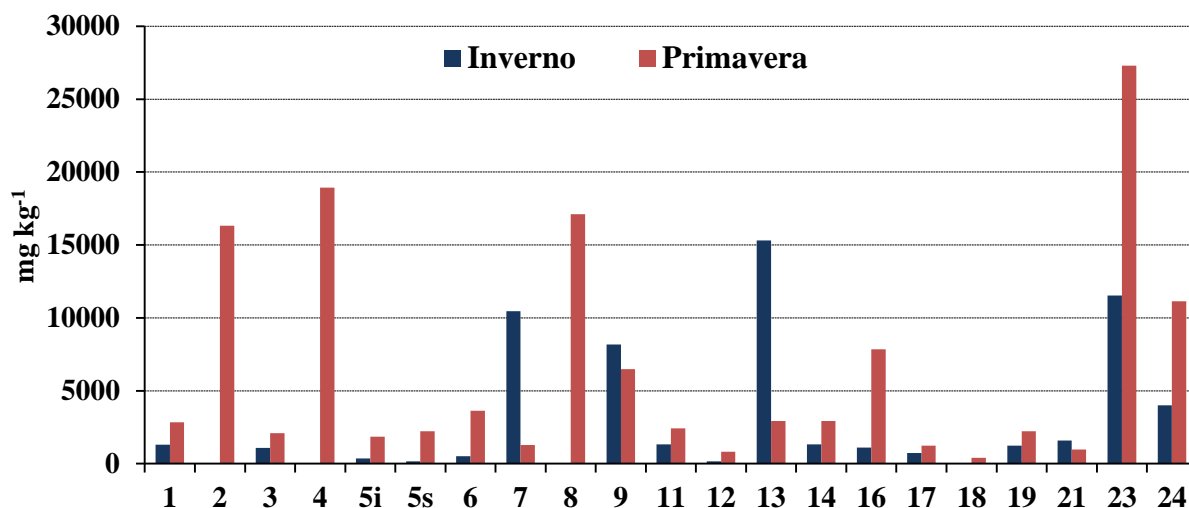


Figura 2 - Concentração total de HPAs em cada ponto de amostragem de solo no inverno e na primavera.

De modo geral, as concentrações individuais de HPAs excederam os valores de Intervenção Agrícola (IA) e Intervenção Industrial (II) para solos de acordo com os Valores Orientadores da CETESB (2014) (Figura 3). O IA e o II indicam níveis de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente e que são considerados inaceitáveis e passíveis de remediação ou isolamento da área. Há muitos estudos que relacionam teores de HPAs em solos próximos a rodovias com o aumento de doenças cardiovasculares, respiratórias como asma e carcinogenicidade da população que vive ou trabalha próximo a rodovias (Brugge, 2007; Suman et al., 2016).

Com exceção dos pontos 2, 4, 8 e 18 da coleta de inverno (Tabela 3), o  $\Sigma_{16}\text{HPAs}$  ultrapassou o limite de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  considerado na “Lista Holandesa” como valor de intervenção para 10 HPAs (Naf, A, Fen, Fla, BaA, Cris, BaP, BghiP, BkF, InP). Os valores de referencia Holandesa são consagrados e adotados por outros países do mundo (Carlton, 2007). Na Finlândia, o limite para o  $\Sigma_{16}\text{HPAs}$  é de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Na Alemanha, os limites que indicam possibilidade de problemas futuros, denominados níveis de precaução são mais restritivos:  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerando  $>8\%$  e  $<8\%$  de húmus no solo, respectivamente. Na Suécia, o limite para o  $\Sigma_{7\text{Car}}\text{HPAs}$  (carcinogênicos) é de  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  e para o  $\Sigma_{16}\text{HPAs}$  segue o valor Holandês de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  (Carlton, 2007).

Tabela 5. Coeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais,  $\Sigma_{16}$ HPAs,  $\Sigma_{7\text{Car}}$ HPAs,  $\Sigma$ AMM,  $\Sigma$ BMM e COT nas amostras de inverno

	Aci	Ace	Ant	BaA	BbF	BghiP	BkF	BaP	Cris	DahA	Flu	InP	Fen	Fla	Naf	Pir	$\Sigma_7$ HPAs	$\Sigma$ (BMM)	$\Sigma$ (AMM)	$\Sigma_{16}$ HPAs
Ace	0,374																			
Ant	0,74*	0,781*																		
BaA	0,929*	0,362	0,791*																	
BbF	0,464*	-0,091	0,34	0,525*																
BghiP	0,504*	0,248	0,478*	0,634*	0,087															
BkF	0,904*	0,222	0,633*	0,958*	0,594*	0,557*														
BaP	0,156	-0,054	0,259	0,287	0,906*	0,086	0,32													
Cris	0,663*	0,173	0,62*	0,752*	0,933*	0,241	0,761*	0,799*												
DahA	0,577*	0,238	0,509*	0,693*	0,105	0,99*	0,617*	0,055	0,275											
Flu	0,424	0,898*	0,786*	0,457*	0,076	0,454*	0,31	0,152	0,301	0,431										
InP	0,446*	0,8*	0,87*	0,57*	0,067	0,418	0,359	0,1	0,383	0,415	0,777*									
Fen	0,532*	0,24	0,582*	0,688*	0,482*	0,883*	0,618*	0,526*	0,58*	0,859*	0,503*	0,461*								
Fla	0,672*	0,777*	0,986*	0,742*	0,389	0,389	0,579*	0,336	0,661*	0,414	0,774*	0,9*	0,543*							
Naf	0,699*	0,116	0,569*	0,71*	0,945*	0,228	0,729*	0,795*	0,961*	0,261	0,273	0,256	0,577*	0,588*						
Pir	0,597*	0,715*	0,957*	0,707*	0,454*	0,396	0,539*	0,452*	0,696*	0,409	0,751*	0,884*	0,6*	0,984*	0,62*					
$\Sigma_7$ HPAs	0,604*	0,87	0,696*	0,746*	0,868*	0,409	0,712*	0,831*	0,957*	0,414	0,458*	0,519*	0,743*	0,735*	0,908*	0,794*				
$\Sigma$ (BMM)	0,802*	0,237	0,681*	0,806*	0,879*	0,334	0,804*	0,706*	0,95*	0,372	0,384	0,366	0,633*	0,683*	0,984*	0,696*	0,911*			
$\Sigma$ (AMM)	0,676*	0,425	0,813*	0,826*	0,718*	0,602*	0,746*	0,689*	0,874*	0,608*	0,596*	0,66*	0,85*	0,826*	0,819*	0,869*	0,963*	0,865*		
$\Sigma_{16}$ HPAs	0,787*	0,302	0,742*	0,836*	0,856*	0,426	0,81*	0,722*	0,955*	0,456*	0,461*	0,468*	0,719*	0,747*	0,963*	0,769*	0,954*	0,988*	0,932*	
COT	0,252	-0,081	0,078	0,273	0,038	0,312	0,287	-0,068	0,087	0,328	-0,097	-0,002	0,22	0,026	0,083	-0,003	0,069	0,116	0,121	0,121

Valores com \* indicam correlação significativa ao nível de 5%

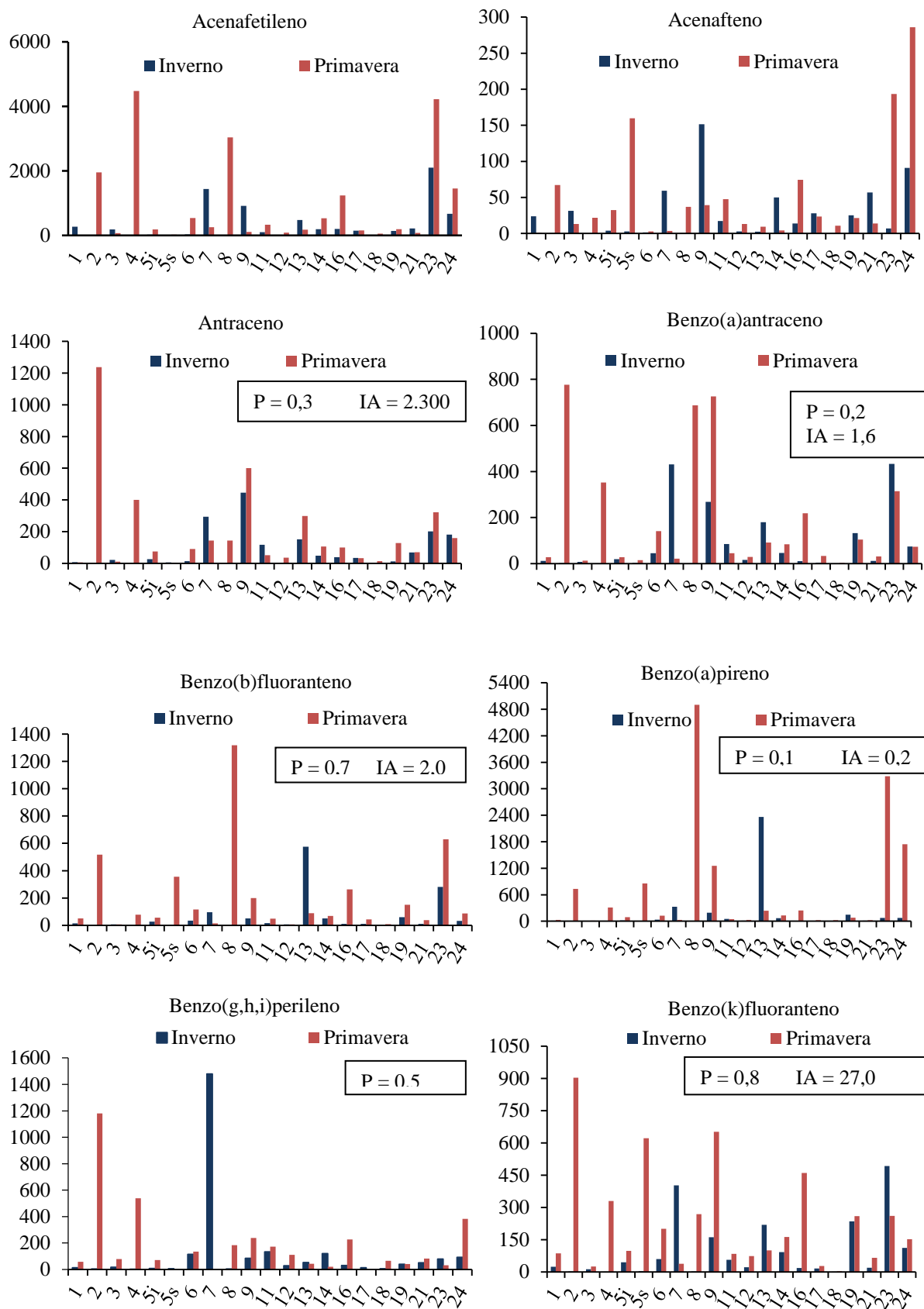
$\Sigma_{7\text{Car}}$ HPAs: carcinogênicos (BaA, BbF, BaP, BkF, DahA, Cris, InP)

Tabela 6. Coeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais,  $\Sigma_{16}$ HPAs,  $\Sigma_{7\text{Car}}$ HPAs  $\Sigma$ AMM,  $\Sigma$ BMM e COT nas amostras de primavera

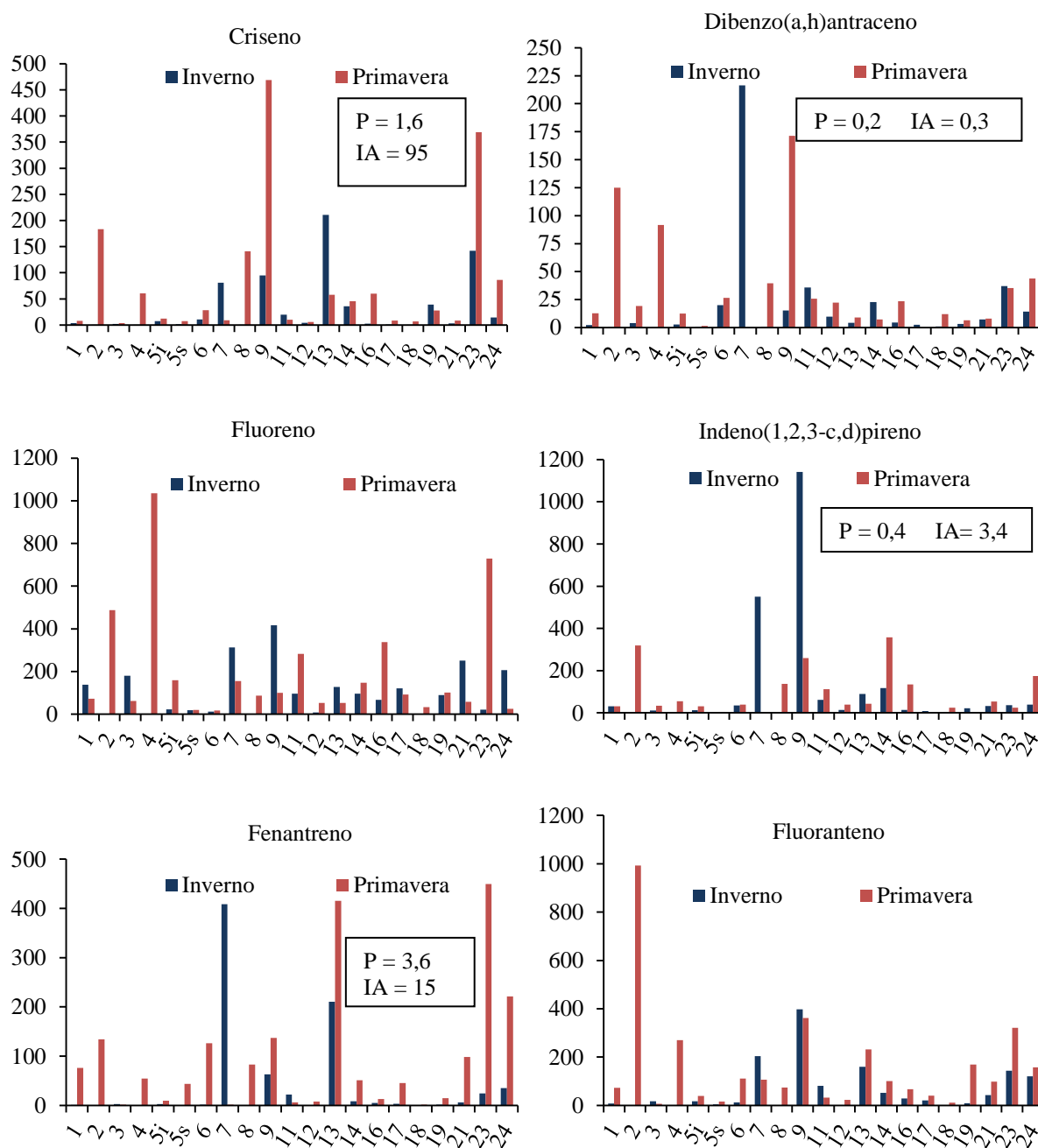
	Aci	Ace	Ant	BaA	BbF	BghiP	BkF	BaP	Cris	DahA	Flu	InP	Fen	Fla	Naf	Pir	$\Sigma_7$ HPAs	$\Sigma$ (BMM)	$\Sigma$ (AMM)	$\Sigma_{16}$ HPAs
Ace	0,361																			
Ant	0,387	0,107																		
BaA	0,536*	0,075	0,792*																	
BbF	0,579*	0,253	0,292	0,684*																
BghiP	0,425	0,177	0,858*	0,659*	0,232															
BkF	0,289	0,281	0,753*	0,739*	0,429	0,668*														
BaP	0,633*	0,466*	0,177	0,589*	0,904*	0,095	0,245													
Cris	0,428	0,326	0,591*	0,748*	0,442*	0,269	0,548*	0,565*												
DahA	0,362	0,111	0,797*	0,837*	0,231	0,694*	0,7*	0,245	0,752*											
Flu	0,829*	0,147	0,461*	0,381	0,175	0,474*	0,319	0,164	0,325	0,4										
InP	0,137	0,113	0,584*	0,585*	0,222	0,557*	0,525*	0,18	0,434*	0,584*	0,098									
Fen	0,397	0,446*	0,328	0,236	0,265	0,062	0,112	0,435*	0,54*	0,167	0,219	0,061								
Fla	0,387	0,15	0,982*	0,723*	0,278	0,85*	0,722*	0,158	0,54*	0,707*	0,456*	0,542*	0,377							
Naf	0,933*	0,512*	0,283	0,385	0,478*	0,286	0,196	0,607*	0,481*	0,264	0,776*	0,04	0,528*	0,318						
Pir	0,369	0,097	0,983*	0,714*	0,25	0,893*	0,718*	0,108	0,462*	0,715*	0,454*	0,541*	0,323	0,983*	0,263					
$\Sigma_7$ HPAs	0,647*	0,414	0,442*	0,806*	0,927*	0,328	0,524*	0,944*	0,702*	0,491*	0,257	0,387	0,408	0,408	0,579*	0,365				
$\Sigma$ (BMM)	0,965*	0,479*	0,372	0,462*	0,506*	0,372	0,266	0,609*	0,5*	0,336	0,818*	0,098	0,519*	0,396	0,992*	0,352	0,61*			
$\Sigma$ (AMM)	0,662*	0,373	0,741*	0,917*	0,821*	0,636*	0,701*	0,777*	0,722*	0,676*	0,391	0,527*	0,427	0,715*	0,565*	0,689*	0,925*	0,624*		
$\Sigma_{16}$ HPAs	0,951*	0,487*	0,53*	0,658*	0,658*	0,495*	0,437*	0,722*	0,621*	0,481*	0,749*	0,252	0,536*	0,54*	0,939*	0,498*	0,772*	0,965*	0,808*	
COT	0,732*	0,267	0,382	0,547*	0,631*	0,364	0,214	0,655*	0,394	0,26	0,465*	0,224	0,231	0,38	0,619*	0,325	0,662*	0,58*	0,656*	0,718*

Valores com \* indicam correlação significativa ao nível de 5%

$\Sigma_{7\text{Car}}$ HPAs: carcinogênicos (BaA, BbF, BaP, BkF, DahA, Cris, InP)



“continuação”



“continuação”

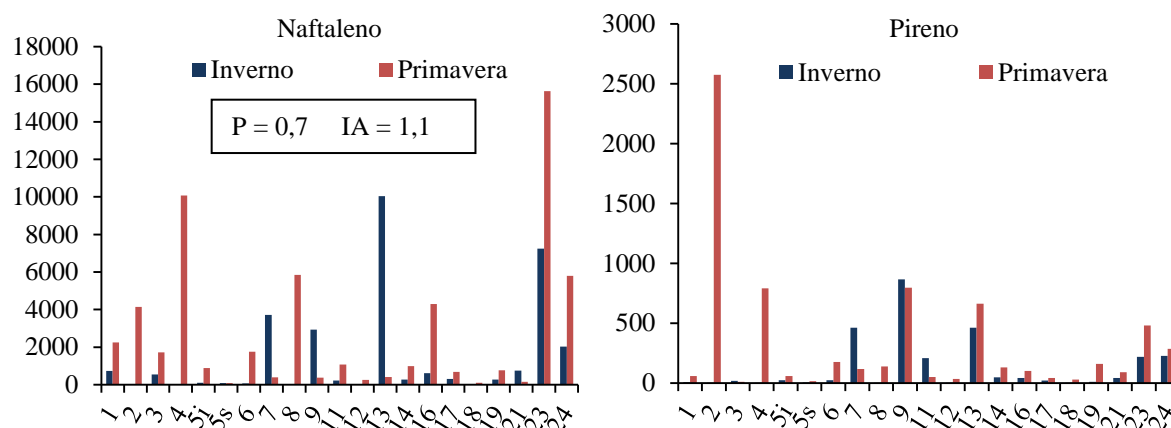


Figura 3. Concentrações individuais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos 16 HPAs nas amostras de solo e os respectivos valores de Prevenção (P) e Intervenção Agrícola (IA) (CETESB, 2014).

Somente nos pontos 2, 4, 5, 6, 8, 12, 17 e 18 da coleta de inverno e nos pontos 18 e 12 da coleta de primavera o  $\Sigma_{16}\text{HPAs}$  foi inferior a de sítios industriais considerados contaminados no Canadá, com valor médio de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  de solo (CCME,2008). Em sedimentos coletados na foz do Rio Muggah Creek no Porto de Sydney (Canadá), próximo a um complexo de produção de aço, local de reconhecida contaminação por HPAs, as concentrações de Fen, Pir, e B[a]P foram de 655, 413 e  $109 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, com concentração total de HPAs (12 compostos) de  $2.830 \text{ mg kg}^{-1}$  (CCME,2008). Considerando outros trabalhos conduzidos em diversos países do mundo, os teores de HPAs encontrados no presente estudo foram discrepantes e muito superiores (Tabela 7), o que comprova o forte impacto das atividades inerentes ao tráfego rodoviário no trecho Curitiba - Ponta Grossa.

Tabela 7. Teores em  $\text{mg kg}^{-1}$  dos  $\Sigma_{16}$  HPAs prioritários em diversos locais no mundo

País	Tipo de solo	Min.	Máx.	Média	Referência
Oslo (Noruega)	Próximo a área urbana	0,01	2,6	1,39	Jensen et al. (2007)
Xangai (China)	Urbano	0,34	17,9	3,29	Jiang, et al. (2009)
Xangai (China)	Urbano	0,083	7,2	1,97	Wang et al. (2013)
Brighton (Reino Unido)	Ex-aterro	1,61	66,08	-	Zhou et al. (2014)
Ulsan (Coreia do Sul)	Rural, urbano e industrial	0,065	12,0	0,96	Kwon & Choi (2014)
Kumasi (Gana)	Urbano	0,85	2,34	1,39	Bortey-Sam et al. (2014)
Gdansk (Polônia)	Próximo ao Aterro municipal	0,892	3,51	1,97	Melnyk et al. (2015)
Nanquim (China)	Urbano	0,058	18	3,3	Wang et al. (2015a)
Xangai (China)	Urbano e suburbano	0,018	6,32	0,807	Wang et al. (2015b)
Pequim (China)	Residencial	0,18	4,09	0,86	Peng et al. (2015)
Ctba – PG (Brasil)	Próximo à rodovia	1,4	27.297	4.606*	Presente estudo

\*  $(\Sigma_{16}\text{HPAs inverno} + \Sigma_{16}\text{HPAs primavera})/2$

De acordo com o número de anéis em suas estruturas (Tabela 1), de maneira geral, os teores dos HPAs foram semelhantes para as coletas de inverno e primavera e aumentaram na seguinte ordem de número de anéis:  $2 > 3 > 5 > 4 > 6$  (Figuras 4 e 5). De modo geral, os HPAs de origem petrogênica, possuem de 2 a 3 anéis em sua estrutura, enquanto que os de origem pirolítica, acima de 4 anéis (Jiang et al., 2009). Em contrapartida, Wang et al. (2000) concluíram que com o aumento da quilometragem dos veículos, os teores de HPAs de 2 e 3 anéis eram crescentes no óleo lubrificante do cárter sendo os principais responsáveis pela contaminação do ambiente marinho no entorno. Esses também observaram um incremento significativo dos HPAs de 5 anéis no óleo do cárter, mesmo após curtas distâncias (473 km).

O hidrocarboneto poliaromático que mais se destacou foi o Naf (2 anéis) por apresentar teores mais elevados nos solos em ambas as estações, com teores mínimos e máximos de: 0,3 a 10.034,2  $\text{mg kg}^{-1}$  e 79,2 a 15.633,4  $\text{mg kg}^{-1}$  no inverno e primavera, respectivamente (Tabelas 3 e 4 e Figura 3).

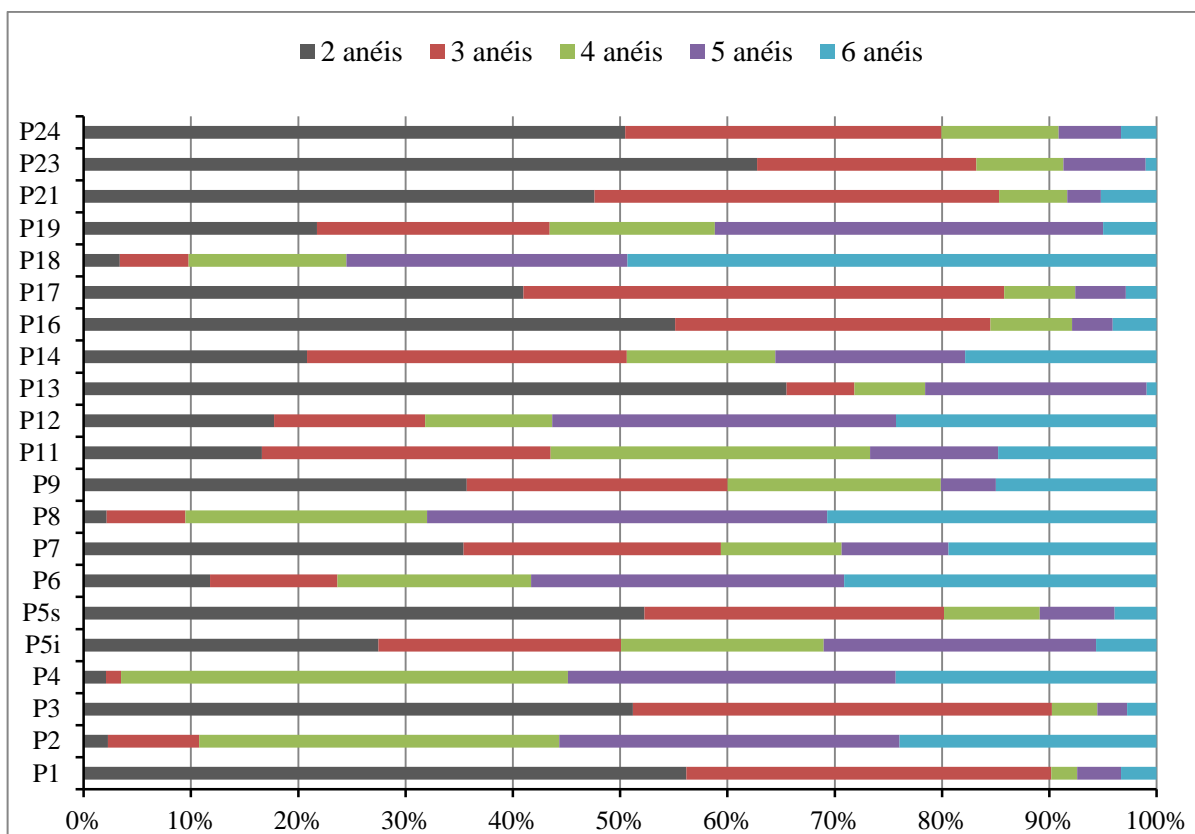


Figura 4. Porcentagem de HPAs (agrupados por número de anéis aromáticos – Tabela 1) em cada local de coleta das amostras de solo no inverno

Por ser o mais volátil de todos os HPAs, emitido preferencialmente na fase gasosa e, portanto passível de degradação química e fotoquímica na atmosfera, antes de chegar aos solos, não era de se esperar concentrações tão elevadas de Naf nos solos (Jensen et al., 2007; Carmo et al., 2013). Porém uma vez nos solos, o Naf que é o mais solúvel de todos os HPAs confere riscos de contaminação e deterioração de lençóis d'água (Wild & Jones, 1995; Ravindra et al., 2008; Melnyk et al., 2015). Sáñez et al. (2013) atribuíram às emissões do tráfego rodoviário os elevados teores de Naf em sedimentos de rio do Reservatório Vossoroca, próximo a rodovia BR – 376 no estado do Paraná. Kwon & Choi (2014) obtiveram os maiores teores para o Naf (dos 16 HPAs prioritários avaliados) em solos, na cidade de Ulsan na Coreia do Sul, e concluíram que o tráfego de veículos e a indústria foram as principais fontes de HPAs.



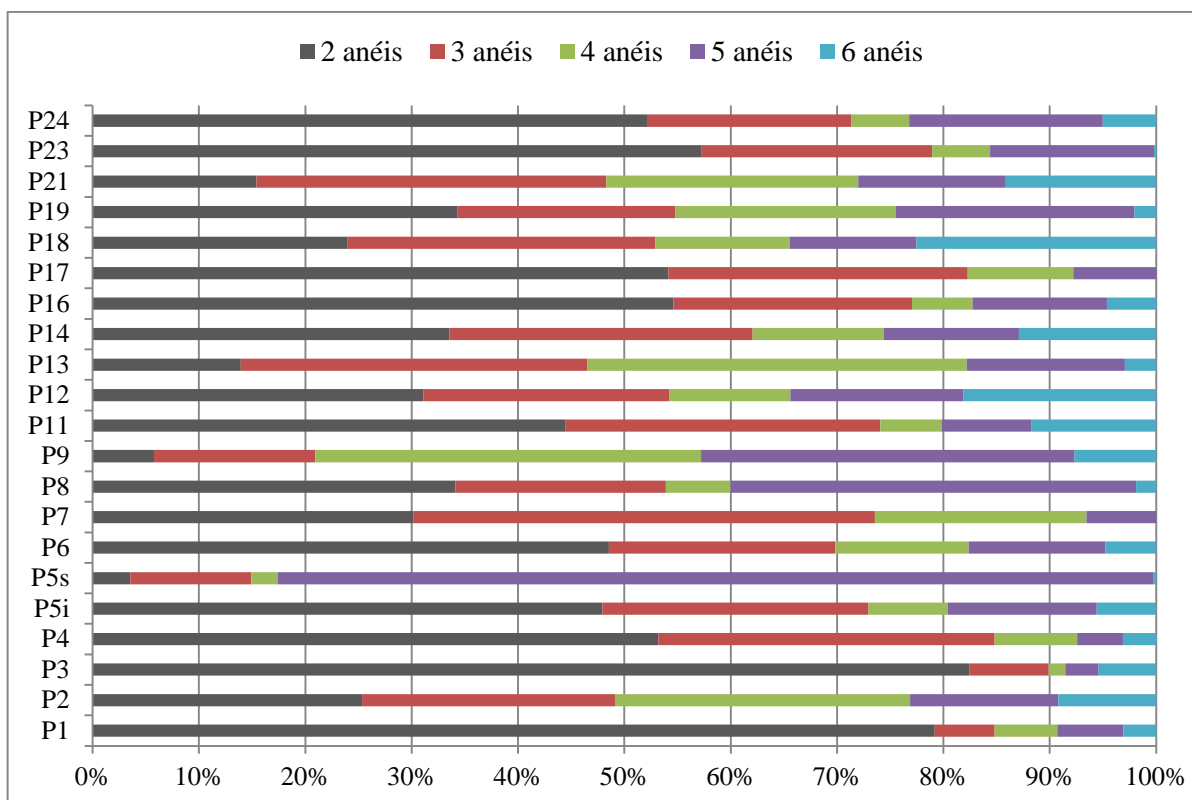


Figura 5. Porcentagem de HPAs (agrupados por número de anéis aromáticos – Figura 1) em cada local de coleta das amostras de solo na primavera.

As baixas temperaturas ( $-1,2^{\circ}\text{C}$  a  $23^{\circ}\text{C}$ ) na época de coleta das amostras de solo, com o evento incomum de neve alguns dias antes da coleta de inverno, pode ter contribuído com as concentrações mais elevadas dos HPAs mais voláteis de 2 a 3 anéis (Naf, Aci, Ace, A, Flu, Fen) (Ravindra et al., 2008).

Perrone et al. (2014) avaliando emissões de veículos de diferentes classes e de acordo com o ano de fabricação, em Milão na Itália, concluíram que emissões de motor a diesel são superiores as de motor a gasolina. Em contrapartida, nas emissões de motor a gasolina são maiores os teores de HPAs com 5 e 6 anéis e nas emissões dos motores a diesel predominam HPAs com 4 anéis. Quanto maior o número de anéis e a massa molecular, mais tóxico é o hidrocarboneto poliaromático (ATSDR, 1995), o que torna as emissões de motores a gasolina mais deletérias ao meio ambiente. Muitos pesquisadores atribuem às emissões do motor diesel grandes quantidades de HPAs com 2 e 3 anéis, em especial Naf (Kahlili et al., 1995; De Abrantes et al., 2004; Ravindra et al., 2008). Abrantes et al. (2004) caracterizando e quantificando HPAs em motores a diesel no Brasil, concluíram que 87% das emissões de HPAs eram de Naf, Fen e Flu onde o Naf participou com 54% em relação ao total. O Naf é o

hidrocarboneto poliaromático mais abundante no óleo diesel não queimado (Wang et al., 1999; Speight, 2006; Claxton, 2015).

Foi o ponto 18 (posto policial) que apresentou a maior porcentagem de HPAs com seis anéis (InP + BghiP), para a amostragem de inverno e de primavera com 49,3 % e 22,5 %, respectivamente (Figuras 5 e 6). Na sequência, a maior porcentagem de HPAs com seis anéis, foi no outro posto da polícia (P8) com 30,7 % desses HPAs no inverno. Todos esses dados mostram o efeito nocivo ao meio ambiente e a periculosidade à saúde humana o acúmulo de carros em deterioração às margens das rodovias.

A razão entre os sete HPAs carcinogênicos (BaA – 4 anéis, BaP – 5 anéis, BbF – 5 anéis, BkF – 5 anéis, DahA – 5 anéis, Cris – 4 anéis e InP – 6 anéis) e os 16 HPAs prioritários ( $\Sigma_{7\text{Car}}\text{HPAs}/\Sigma_{16}\text{HPAs}$ ) nos locais de coleta variou de 0,05 a 0,60 para o inverno e de 0,06 a 0,83 na primavera (Figura 6). As relações mais elevadas para a coleta de inverno foram em P4 (0,59) – local de mananciais; P8 (0,60) e P18 (0,59) – postos da polícia rodoviária com acúmulo de carros em deterioração. Já na coleta de primavera os destaques foram: P5s (0,83) – terço superior de talude em subida de serra, local típico de aceleração e desaceleração dos veículos onde se concentram gases de emissões veiculares devido ao encaixe da rodovia nos taludes e P9 (0,58) – local de mananciais (Tabela 1-Capítulo I).

Para o BaP, o mais tóxico e estudado de todos os 16 HPAs por ser comprovadamente genotóxico, mutagênico e carcinógeno humano, as concentrações nos solos variaram de 0,1 mg kg<sup>-1</sup> (P4 – local de mananciais) a 2.363 mg kg<sup>-1</sup> (P13 – posto de combustível) para a coleta de inverno e, de 14 mg kg<sup>-1</sup> (P3 – local de mananciais) a 4.900 mg kg<sup>-1</sup> (P8 – posto da polícia rodoviária). Essas concentrações máximas de BaP extrapolaram o valor de prevenção em solos para este poluente, que é de apenas 0,1 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 3) (CETESB, 2014). Estes HPAs de alta massa molecular (5 anéis), como o BaP, em sua maioria carcinogênicos e emitidos preferencialmente na fase particulada, depositam-se facilmente nas pistas e posteriormente são levados aos solos próximos às rodovias pelas águas das chuvas (Ravindra, 2008; Gateuille et al., 2014).

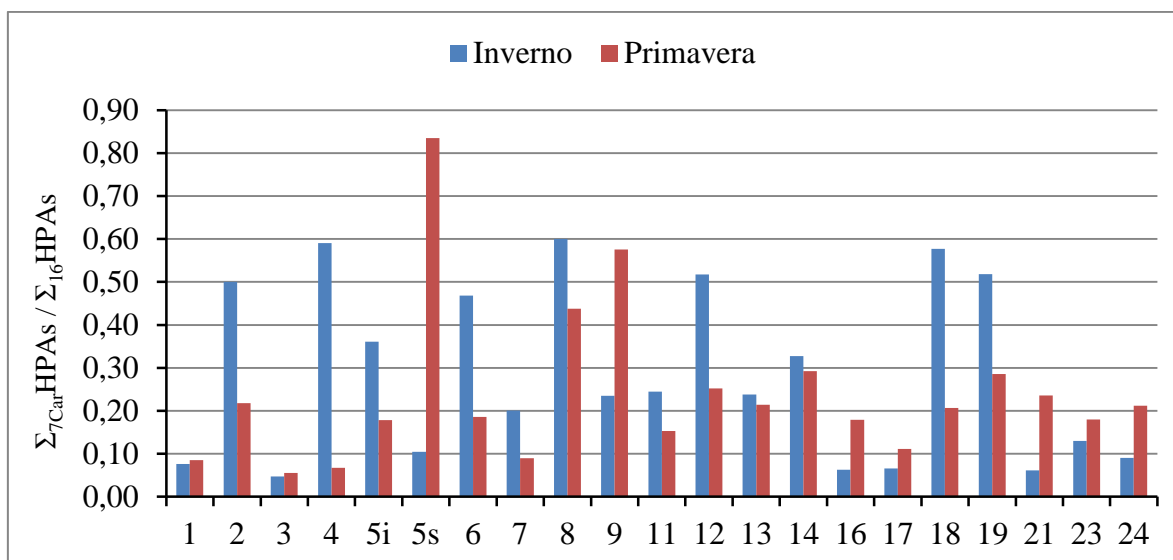


Figura 6. Razão entre os sete HPAs carcinogênicos e os 16 HPAs prioritários (USEPA) para cada ponto de coleta das amostras de solo no inverno e primavera.

### 2.3.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

A ACP foi realizada para facilitar a interpretação e visualização dos dados analíticos, possibilitando observar os locais de maior acúmulo de HPAs no inverno e primavera e apontar fontes de emissão destes poluentes. Os gráficos “bi-plot” das duas primeiras componentes principais para as amostras de inverno (77,02% da variância dos dados) e para as amostras de primavera (68% da variância dos dados) (Figura 7) mostram que os pontos 2 (cruzamento na rodovia), 4 (declive acentuado da rodovia - local de mananciais), 7 (pedágio), 8 (posto da policia rodoviária), 9 (declive acentuado da rodovia – local de mananciais), 13 (posto de combustível), 23 (declive acentuado da rodovia) e 24 (pedágio) receberam e concentraram as maiores cargas de HPAs individuais. Os pontos 9, 23 e 24 foram comuns a ambas as coletas, de primavera e inverno. Por exemplo, na coleta de primavera, os maiores teores de Naf e os altos teores de Aci e BaP (Figura 7B) isolaram o ponto 23 nos quadrantes positivos da PC1 e da PC2.

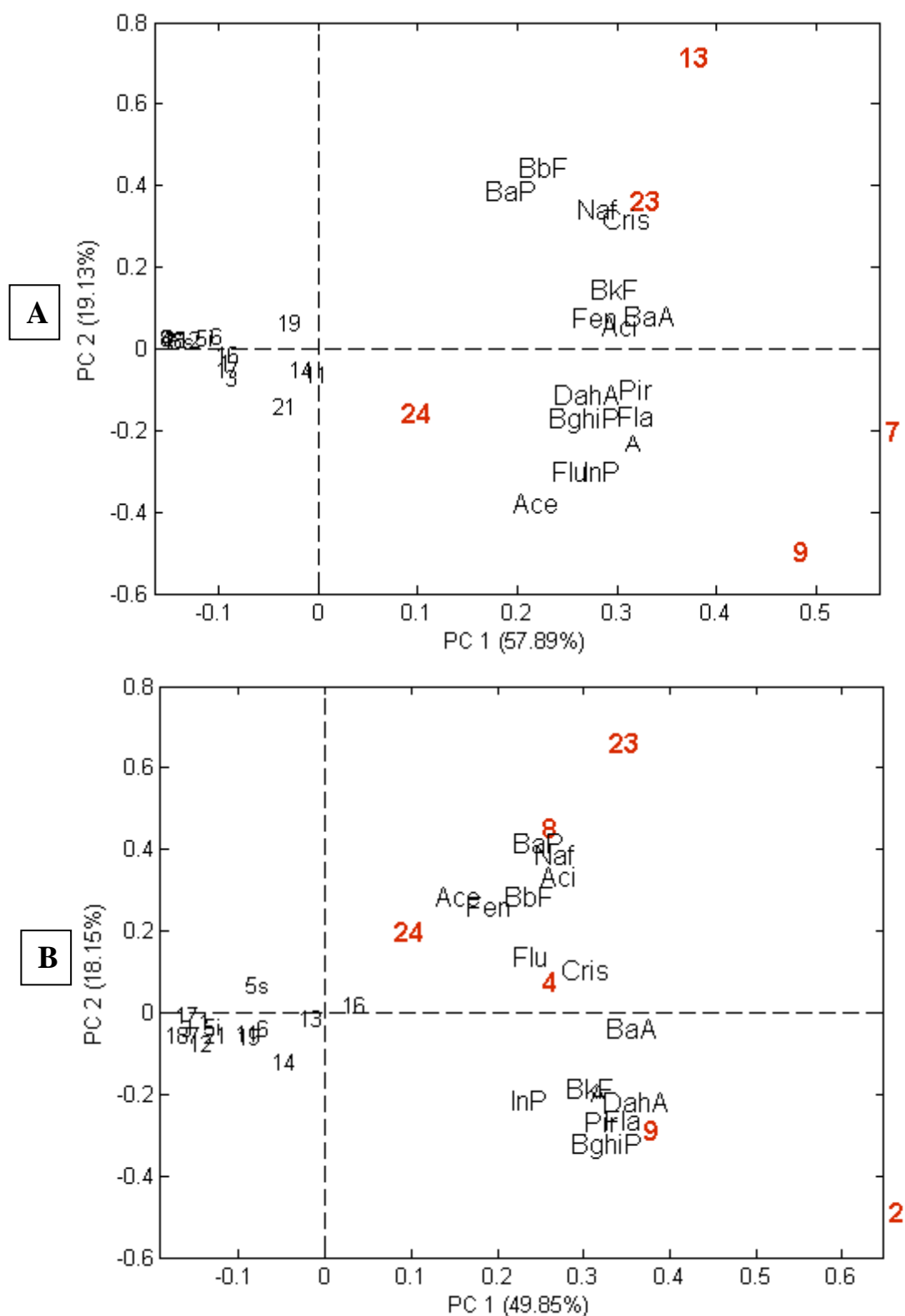


Figura 7 - Gráficos “biplot” do resultado da Análise de Componentes Principais mostrando as duas primeiras componentes (PCA-1 e PCA-2) referente às concentrações individuais dos HPAs nos pontos de coleta no inverno (A) e na primavera (B).

Da mesma forma, os teores máximos de BaP no ponto 8 na primavera posicionou essa amostra nos mesmos quadrantes e próximo à amostra 23. Já os teores máximos de BghiP, Pir e Fla na coleta de primavera isolaram a amostra 2 no quadrante positivo da PC1 e negativo da PC2.

A amostra 9 na mesma coleta foi posicionada no mesmo quadrante por seu teor máximo de DahA. Nas amostras de inverno têm-se os seguintes destaques (Figuras 3 e 7A): i) isoladas na PC1 positiva e PC2 negativa - ponto 9 com maiores teores de Ace e InP, ponto 7 com maiores teores de BghiP e DahA; ii) isoladas no PC1 e PC2 positivos - ponto 23 com maiores teores de BkF, ponto 13 com maiores teores de Cris, Naf, BaP e BbF. Esse último ponto (23) na coleta de inverno apresentou a maior diversidade de contaminação, com teores máximos de 4 (Ace, Flu, Fen, Naf) dos 16 HPAs estudados. A sua localização ao final de uma longa rampa nas proximidades de Ponta Grossa facilita a concentração de água de lavagem das pistas (“runoff” rodoviário) durante os eventos pluviométricos.

A distribuição aleatória entre os HPAs de alta massa molar (AMM – BaA, BaP, BbF, BghiP, BkF, Cris, DahA, Fla, InP, Pir) com os de baixa massa molar (BMM – Naf, Ace, Aci, A, Fen, Flu) agrupados na PC1 positiva, sugere que a fonte de origem destes poluentes seja semelhante. Da mesma forma, houve correlação significativa entre os HPAs individuais e fortes correlações entre os HPAs de alta massa molar (AMM) com os de baixa massa molar (BMM) (Tabelas 5 e 6) sugerindo mesma fonte de origem para os HPAs no inverno e primavera. As correlações significativas entre isômeros como, por exemplo: BaP e o BbF; Cris e BaA; também apontam para sua origem em comum. As mais fortes correlações ( $r > 0,9$ ) foram entre Fla e Pir; Ant e Fla; BbF e BaP; Naf e Aci. Perrone et al. (2014) determinaram o Pir como espécie dominante na fase particulada da exaustão de motores a diesel (60%) e gasolina (23%), dentre 10 HPAs analisados (Pir, BaA, Cris, BbF, BkF, BeP, BaP, DahA, BghiP, InP). Estes autores atribuíram às emissões dos motores a gasolina as maiores concentrações BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, quando comparados aos veículos movidos a diesel onde preponderaram Pir, BaA e Cris, o que também pode ter ocorrido no presente estudo.

### 2.3.3 RAZÃO DIAGNÓSTICA MOLECULAR (MDR)

Para estimar as possíveis fontes de HPAs nas amostras de solo coletadas próximas à rodovia, foram utilizadas razões diagnósticas (Tabela 8).

Tabela 8. Razões diagnósticas dos HPAs e a origem da contaminação

Razões entre HPAs		Valor da razão e fonte		Referencias
1) Fen/A		<10 >15	Pirolítica Petrogênica	Budzinski et al. (1997) Zhang et al. (2008) Soclo et al (2000)
2) A/(A+Fen)		<0,1 >0,1	Petrogênica Pirolítica	Yunker et al. (2002) Zhang et al. (2008)
3) BaA/(BaA+Cris)	0,2 <razão< 0,35 >0,35	<0,2	Petrogênica Mistura de fontes Pirolítica	Yunker et al. (2002) Zhang et al. (2008)
4) InP/(InP+BghiP)	0,2 <razão< 0,5 > 0,5	< 0,2	Petrogênica Queima de comb. fósseis Queima de matéria orgânica	Yunker et al. (2002) Ravindra et al. (2006)
5) Flu/(Flu+Pir)		<0,5 >0,5	Emissões gasolina Emissões diesel	Ravindra et al. (2006)
6) BaP/(BaP+Cris)		0,5 0,73	Emissões diesel Emissões gasolina	Khalili et al. (1995) Guo et al. (2003)

Aci: A = antraceno; BaA: benzo[a]antraceno; BghiP: benzo[g,h,i]perileno; BaP: benzo[a]pireno; Cris: criseno; Flu: fluoreno; InP: indeno[1,2,3-c,d]pireno; Fen:fenantreno; Fla: fluoranteno; Pir: pireno

A fonte petrogênica é por derramamento de petróleo e seus derivados (lubrificantes, gasolina, óleo diesel e querosene). Já fontes pirolíticas podem ser de duas naturezas: i) combustão de combustíveis fósseis (óleo diesel, gasolina e querosene); ii) queima de matéria orgânica (madeira, carvão, etc.).

Os três primeiros índices da Tabela 8 classificam as fontes apenas se são pirogênicas ou pirolíticas, não detalhando a natureza da fonte pirolítica. Segundo os dois primeiros índices, os pontos 1 e 5s na coleta de primavera foram contaminados por fontes petrogênicas. A única diferença entre esses dois índices foi a classificação pelo índice 1 do ponto 4 no inverno também como petrogênico. Todos os demais pontos (2, 3, 5i, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 21, 23 e 24), nas duas estações, foram classificados como contaminação pirolítica pelos índices 1 e 2. A princípio causa estranheza a classificação da amostra 5s como petrogênica, pois se localiza no topo de talude e maior dificuldade de ser impactada por derramamento de combustíveis dos veículos. Contudo, na época da amostragem, toda a vegetação estava roçada. As roçadeiras utilizadas atualmente usam gasolina como

combustível, que pode ter derramado e contaminado o ponto 5s. O ponto 1, também petrogênico, fica na saída de Curitiba, com grande fluxo de veículos e possibilidades de derramamento de combustíveis fósseis.

O índice 3, com exceção da amostra 18 (petrogênica + pirolítica), classificou todas os pontos como pirolíticos. Portanto, considerando os índices 1, 2 e 3 é incontestável o predomínio de fontes pirolíticas na contaminação dos solos à beira da rodovia entre Curitiba e Ponta Grossa. Analisando os dados da aplicação do índice 4 foi possível distinguir a natureza da fonte pirolítica: entre as amostras classificadas como pirolíticas simultaneamente pelos índices 1, 2 e 3 (2, 3, 5i, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 21, 23 e 24), apenas os pontos 9 e 13 no inverno e 14 na primavera foram contaminados por HPAs de fontes pirolíticas por queima de matéria orgânica. Possivelmente, no entorno desses pontos houveram queimadas da vegetação.

As razões 5 e 6 foram aplicadas para distinguir HPAs de emissões da queima de diesel das emissões de queima de gasolina, considerando a origem pirolítica preponderante nas relações diagnósticas. Desta forma, a razão 5 estimou origem de emissões da queima de diesel para os pontos 1, 3, 5s, 12, 14, 16, 17, 19, 21 (total de 21 pontos amostrados) e de queima de gasolina para os demais pontos no inverno. Para a coleta de primavera, a mesma razão estimou como fonte de emissões de gasolina somente os pontos 2, 6, 8, 9, 13, 19, 21 e 24 (total de 21 pontos amostrados). De acordo com esse índice, houve mais fluxo de veículos movidos a diesel na primavera e fluxo mais intenso de veículos movidos a gasolina no inverno. Outra possibilidade é a maior estabilização dos HPAs emitidos pelos veículos movidos a diesel no solo no período da primavera (corroborado pela correlação significativa entre COT e o  $\Sigma_{16}\text{HPAs}$  – Tabela 6), ou maior estabilização dos HPAs emitidos pelos veículos movidos a gasolina no inverno (correlação positiva mas desprezível entre COT e  $\Sigma_{16}\text{HPAs}$  – Tabela 3). A razão 6 estimou origem de emissões da queima de gasolina para todos os pontos de coleta no inverno e primavera.

Estas razões diagnósticas devem ser usadas com cautela e se possível atreladas a outras ferramentas de análise. Pois o perfil de emissão dos HPAs pode ser afetado por vários fatores como a diferença na composição química dos combustíveis, condições meteorológicas (temperatura e radiação UV) e o tempo de meia-vida dos HPAs no ambiente (Wilcke, 2000).

Outra fonte de HPAs que deve ser considerada é a lixiviação do asfalto das rodovias e as emissões durante seu processo de reciclagem, que contribuem para os teores destes poluentes nos solos (Munch, 1992; Sadler et al., 1999; Brandt & Groot, 2001).

No entanto, levando em conta que não há outras fontes consideráveis de contaminação por HPAs ao longo das rodovias avaliadas senão aquelas relacionadas diretamente ao tráfego de veículos nas rodovias (queima de combustíveis, vazamentos de óleo e combustível, atrito dos pneus com a pista, desgaste e manutenção da pista, postos de combustíveis), conclui-se que o principal responsável pela contaminação dos solos por HPAs é o tráfego rodoviário e atividades relacionadas.

## 2.4 CONCLUSÕES

1. De modo geral, os teores totais dos 16 HPAs prioritários foram muito superiores aos limites de intervenção para solos (lista holandesa -  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de áreas consideradas contaminadas em todo o mundo, não havendo na literatura consultada teores comparáveis aos encontrados no presente estudo. Estes resultados apontam para eminente possibilidade de riscos à saúde humana e do ambiente, em especial na proximidade da rodovia.
2. Levando-se em conta que não há outras fontes consideráveis de contaminação por HPAs ao longo das rodovias avaliadas senão aquelas relacionadas diretamente ao tráfego de veículos nas rodovias (queima de combustíveis, vazamentos de óleo e combustível, atrito dos pneus com a pista, desgaste e manutenção da pista, postos de combustíveis), conclui-se que o principal responsável pela contaminação dos solos por HPAs foi o tráfego rodoviário e atividades relacionadas.
3. Em geral os teores de HPAs nos solos foram maiores na primavera em relação ao inverno.
4. Os HPAs de 2 a 3 anéis preponderaram nos solos próximos às rodovias nas coletas de inverno e primavera com destaque para o naftaleno, oriundo de emissões a diesel.
5. Os locais de mananciais e postos da policia rodoviária foram os mais afetados pelos sete HPAs carcinogênicos (BaP, BbF, BkF, BaA, DahA, Cris, InP).
6. Todos os pontos de amostragem dos solos revelaram-se estratégicos, devido aos altos teores de HPAs (pedágios, cruzamentos na rodovia, postos da policia rodoviária federal, postos de combustíveis e locais de mananciais e agricultura). Os fatores que mais favoreceram estes acúmulos foram o “runoff” rodoviário e a deterioração e vazamentos dos veículos nos postos da polícia.
7. A principal fonte de HPAs nos solos é de origem pirolítica pela queima de combustíveis fósseis, principalmente gasolina.



## 2.5 LITERATURA CITADA

ABRANTES, R; ASSUNÇÃO, J.V. & PESQUERO, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment*, 38 1631-1640, 2004.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Updata, U.S. Department of Health & Human Services, U.S. Governement Printing Office, 1995.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=122&tid=25>. Acesso em: 24 Mar. 2015.

BAIRD, C. Química Ambiental. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRANDT, H.C.A. & GROOT, P.C. DE. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water Research*, 35(17): 4200-4207, 2001.

BRUGGE, D.; DURANT, J. L. & RIOUX, C. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: A review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks. *Environmental Health*, 6:23, 2007.

BUDZINSKI, H.; JONES, J.; BELLOCQ, J.; PÉRRARD, C. & GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58: 85-97, 1997.

CARLON, C. (Ed.). Derivation methods of soil screening values in Europe: a review and evaluation of national procedures towards harmonization. EUR 22805-EN. European Ispra: Italy.Commission, Joint Research Centre, 2007.306 pp.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, 2008. Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects). Scientific Supporting Document. 218 pp.. Disponível em:

[http://www.ccme.ca/files/Resources/supporting\\_scientific\\_documents/pah\\_soqg\\_ssd\\_1401.pdf](http://www.ccme.ca/files/Resources/supporting_scientific_documents/pah_soqg_ssd_1401.pdf). Acesso em 24 Mar. 2015.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, 2010. Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects). Scientific Criteria Document (revised). 216 pp. Disponível em: <[http://www.ccme.ca/files/Resources/supporting\\_scientific\\_documents/pah\\_soqg\\_scd\\_1445.pdf](http://www.ccme.ca/files/Resources/supporting_scientific_documents/pah_soqg_scd_1445.pdf)>. Acesso em 27 dez. 2015.

CÉBRON, A.; FAURE, P.; LORGEUX, C.; OUVARD, S. & LEYVAL, C. Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environmental Pollution*, 177: 98-105, 2013.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2014. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-2014.pdf> > Acesso em: 10 Mar. 2015.

CLAXTON, L. D. The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions. Part 3: Diesel and gasoline. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 763: 30–85, 2015.

CLÉMENT, N.; MURESAN, B.; HEDDE, M. & FRANÇOIS, D. PAH dynamics in roadside environments: Influence on the consistency of diagnostic ratio values and ecosystem contamination assessments. *Science of the Total Environment*, 538: 997–1009, 2015.

D'AGOSTINHO, A. & FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (K<sub>d</sub>) de benzo(a)pireno em solo por isoterma de sorção. *Química Nova*, v. 29. 4: 657-661, 2006 .

DEVI, N. L.; YADAV, I. C.; SHIHUA, Q.; DAN, Y.; ZHANG, G. & RAHA, P. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from Himalayas, India:

Implications for spatial distribution, sources apportionment and risk assessment. *Chemosphere*, 144: 493 – 502, 2016.

GATEAUILLE, D.; EVRARD, O.; LEFEVRE, I.; MOREAU-GUIGON, E.; ALLIOT, F.; CHEVREUIL, M. & MOUCHEL, J.M. Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environmental Pollution*, 189: 152 -160, 2014.

GELADI, P. et al. Principal component analysis on multivariate images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 5, n. 3, p. 209–220, 1989.

GUO, H.; LEE, S.C.; HO, K.F.; WANG, X.M. & ZOU, S.C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37: 5307-5317, 2003.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. v. 92. Lyon, 2010.

JENSEN, H.; REIMANN, C.; FINNE, T. E.; OTTESEN, R. T. & ARNOLDUSSEN, A. PAH-concentrations and compositions in the top 2 cm of forest soils along a 120 km long transect through agricultural areas, forests and the city of Oslo, Norway. *Environmental Pollution*, 145: 829 – 838, 2007.

JIANG, YF.; WANG, XT.; WANG, F.; JIA, Y.; WU, MH.; SHENG, GY. & FU, JM. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China. *Chemosphere*, 75: 1112 – 1118, 2009.

KWON, HO. & CHOI, SD. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea. *Science of the Total Environment*, 470–471: 1494–1501, 2014.

KUMAR, V.; KOTHIYAL, N. C. Distribution behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soil at traffic intercepts within developing cities. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(1): 63-72, 2011.

MELNYK, A.; DETTLAFF, A.; KUKLIŃSKA, K.; NAMIEŚNIK, J. & WOLSKA, L. Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill. *Science of the Total Environment*, 530-531: 18-27, 2015.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários – Relatório Final. [BrasíliaDF]:[s.n.], 2011.

MÜNCH, D. Soil contamination beneath asphalt roads by polynuclear aromatic hydrocarbons, zinc, lead and cadmium. *The Science of the Total Environment*, 126: 49-60, 1992.

PENG, C.; CHEN, W.; LIAO, X.; WANG, M.; OUYANG, Z.; JIAO, W. & BAI, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk. *Environmental Pollution*, 159: 802-808, 2011.

PENG, C.; WANG, M.; CHEN, W. & CHANG, A.C. Mass balance-based regression modeling of PAHs accumulation in urban soils, role of urban development. *Environmental Pollution*, 197:21 – 27, 2015.

PERRONE, M. G.; CARBONE, C.; FAEDO, D.; FERRERO, L.; MAGGIONI, A.; SANGIORGI, G. & BOLZACCHINI, E. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmospheric Environment*, 82: 391- 400, 2014.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; HOOG, J.DE.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P. & GRIEKEN, R.V. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40: 771–785, 2006.

RAVINDRA, K., SOKHI, R. & GRIEKEN, R.V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42: 2895-2921, 2008.

SADLER R.; DELAMONT C.; WHITE, P. & CONELL D. Contaminants in soils as a result of leaching from asphalt. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 71–81, 1999. 68 p.

SÁNEZ, J.; FROEHNER, S. & FALCÃO, F. Use of biomarkers indices in a sediment core to evaluate potential pollution sources in a subtropical reservoir in Brazil. *Chemie der Erde*. 73: 555-563, 2013.

SOCLO, H.; GARRIGUES, PH. & EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40(5): 387-396, 2000.

SOFOWOTE, U.M.; McCARRY, B.E. & MARVIN, C.H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods. *Environmental Science Technology*, 42: 6007–6014, 2008.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4 ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.

SUMAN, S.; SINHA, A. & TARAFDAR, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. *Science of the Total Environment*, 545–546: 353–360, 2016.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. 2014. Integrated Risk Information System (IRIS) Disponível em: <<http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>> Acesso em: 27 Dez. 2015.

WANG, Z.; FINGAS, M. & PAGE, D. S. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843: 369–411, 1999.

WANG, J.; JIA, C. R.; WONG, C. K. & WONG, P. K. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons created in lubricating oils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120: 381–396, 2000.

WANG, XT.; MIAO, Y.; ZHANG, Y.; LI, YC.; WU, MH. & YU, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk. *Science of the Total Environment*, 447: 80 – 89, 2013.

WANG, C.; WU, S.; ZHOU, S.; WANG, H.; LI, B.; CHEN, H.; YU, Y.; & SHI, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk. *Science of the Total Environment*, 527–528: 375–383, 2015a.

WANG, XT.; CHEN, L.; WANG, XK.; LEI, BL.; SUN, YF.; ZHOU, J. & WU, MH. Occurrence, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban (Pudong) and suburban soils from Shanghai in China. *Chemosphere*, 119: 1224–1232, 2015b.

WILD, S.R. & JONES, K.C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88:91–108, 1995.

WU, S. P.; TAO, S. & LIU, W. X. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China. *Chemosphere*, 62: 357–367, 2006.

YU, H. & YU, J. Z. Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Two Receptor Sites in the Pearl River Delta Region, China: Implications of a Dominant Droplet Mode. *Aerosol Science and Technology*, 45:1, 101–112, 2011.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of

PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489–515, 2002.

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y. & WANG, X.. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, 153: 594 – 601, 2008.

ZHANG, J.; YANG, J.; WANG, R.; HOU, H.; DU, X.; FAN, S.; LIU, J. & DAI, J. Effects of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 463-464, 2013.

ZHANG, J.; WANG, J.; HUA, P. & KREBS, P. The qualitative and quantitative source apportionments of polycyclic aromatic hydrocarbons in size dependent road deposited sediment. *Science of the Total Environment*, 505: 90–101, 2015.

ZHOU, J. L.; SIDDIQUI, E.; NGO, H. H. & GUO, W. Estimation of uncertainty in the sampling and analysis of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil in Brighton, UK. *Science of the Total Environment*, 497–498 : 163–171, 2014.

## CONCLUSÕES GERAIS

É fato que os solos, poeiras e plantas, próximos à rodovia entre as cidades de Curitiba e Ponta Grossa no estado do Paraná, foram fortemente afetados por atividades do tráfego rodoviário e serviram como indicadores ambientais de contaminação no presente estudo.

Os solos tiveram suas características químicas e texturais alteradas e houve contaminação por metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). A textura preponderantemente mais grosseira dos solos próximos às pistas pode contribuir para a lixiviação de poluentes em direção aos aquíferos.

O transporte de poluentes por escoamento superficial das pistas (“runoff” rodoviário) e por deposição atmosférica fez-se notar nos maiores teores de metais nos solos superficiais (0 – 10 cm) e nos mais altos teores de Sb e Zn na parte aérea das gramíneas.

Os parâmetros que mais influenciaram (análise de Pearson) o comportamento dos metais nos solos próximos à rodovia foram o COT, pH e argila. No entanto, a falta de correlação entre os teores de metais nos solos, poeiras e plantas foi reflexo da heterogeneidade do ambiente ao longo da rodovia e da poluição pontual dos metais ao longo da rodovia.

A elevada contaminação por HPAs dos solos próximos à rodovia, como exemplo o naftaleno (Naf), com concentrações superiores em até mil vezes o valor de intervenção agrícola (IA) da CETESB, está relacionada com a queima de combustíveis fósseis, diesel e gasolina.



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para trabalhos futuros sugere-se que seja avaliada a extensão da contaminação nas matrizes ambientais em diferentes distâncias da rodovia, com o intuito de gerar um maior número de informações e conhecimento que podem ser aplicados para reconhecer riscos, proteger o ambiente e a saúde humana.

Outras fontes de HPAs relacionadas ao tráfego podem estar contribuindo com os teores de HPAs nos solos, como a deterioração do asfalto e obras na rodovia. Neste sentido, investigações futuras podem aprimorar dados sobre a origem destes poluentes nos solos próximos à rodovia.

Os resultados deste estudo remeteram à necessidade urgente de Valores Orientadores para solos no estado do Paraná.

Com o auxílio da Quimiometria e considerando as características químicas, texturais e os teores de metais nos solos, foi possível construir um modelo estatístico preditivo da ação antrópica em solos para futuras avaliações e monitoramento. Neste estudo, este modelo contribuiu para a validação das amostras dos solos de referência (sob mata nativa, livre ou com mínimo de interferência antrópica).

O tráfego rodoviário revelou-se fonte importante e onipresente de metais nos solos, poeiras e plantas ao longo da rodovia e, em especial de HPAs nos solos. Portanto, faz-se urgente a atenção das entidades governamentais pertinentes com iniciativas e investimentos para a investigação, monitoramento, mitigação de impactos e remediação destes poluentes no entorno da rodovia estudada.